



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Volumen I

Memoria - Presupuesto – Anexo

TRABAJO DE FINAL DE GRADO



“Fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica”

TFG presentado para optar al título de GRADO en
INGENIERÍA MECÁNICA

por **Ferran Serrano Ferreres**

Barcelona, 8 de Junio de 2016

Director: José Antonio Benito Páramo
Departamento de CMEM
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

CONTENIDO

MEMORIA..... 7

PRESUPUESTO83

ANEXO89



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria

A background image of a large, ornate building facade, likely the main entrance of the Universitat Politècnica de Catalunya, featuring a central archway and multiple windows.

"Fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica"

TFG presentado para optar al título de GRADO en
INGENIERÍA MECÁNICA
por **Ferran Serrano Ferreres**

Barcelona, 8 de Junio de 2016

Director: José Antonio Benito Páramo
Departamento de CMEM
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDICE

RESUMEN	11
RESUM.....	11
ABSTRACT	11
1.1 CARACTERÍSTICAS DEL CaCO_3 OBTENIDO POR MINERÍA.....	12
1.2 USOS DE CARBONATO CÁLCICO.	19
1.3 FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CaCO_3	21
1.3.1 Procesos de milling para fabricación de nanopartículas.	22
2. OBJETIVOS.....	28
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 MATERIAL.....	29
3.1.1 Material de seguridad	29
3.1.2 Material para realizar la molienda	29
3.1.3 Material de limpieza.....	30
3.2 EQUIPOS.....	30
3.2.1 Molino planetario	30
3.2.2 Balanza.....	31
3.2.3 Tamizadora vibratoria	31
3.2.4 Baño de ultrasonidos con calefacción.....	32
3.2.5 Secador	32
3.3 PROCEDIMIENTO.....	33
3.3.1 Primera fase.....	33
3.3.2 Segunda fase.....	35
3.3.3 Tercera fase	37
3.4 CARACTERIZACIÓN	37
3.4.1 Análisis del tamaño de partícula por difracción laser.....	38
3.4.2 Analisis con microscopio electrónico de barrido	39
4. RESULTADOS	41
4.1 MATERIALES INICIALES.....	41
Materiales iniciales: slurry 48 μm (a0) y micronizado (b0).....	41
Slurry 48 μm (A0).....	42
Micronizado (B0)	45
4.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLTURACIÓN	48
SLURRY 48 μm (A)	48
Experimento A1	48
Experimento A2	49
Experimento A3	51
Experimento A4	54
MATERIAL MICRONIZADO (B).....	56
Experimento B2	57
Experimento B3	58
Experimento B4	61
4.2.1 Comparación de resultados	64
4.4 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE DISPERSANTE (POLIACRILATO DE SODIO)	65
Experimento A1'	65
Experimento B1'	66

Experimento A6	69
Experimento A7	72
Experimento A8	73
Experimento A9	74
Experimento A10	76
Material micronizado (B)	77
Experimento B5	77
Experimento B6	79
4.2.1 Comparación de resultados	80
4.3 OBSERVACIONES	80
5. CONCLUSIONES	81
6. BIBLIOGRAFIA	82

RESUMEN

Este proyecto se centra en el proceso de obtención del carbonato de calcio, un producto con infinidad de aplicaciones y diferentes métodos de obtención. El avance de la tecnología está permitiendo el estudio de nuevas aplicaciones de este material en la escala nanométrica, pero los procedimientos actuales para conseguir una granulometría tan fina son costosos y tienen una tasa de producción baja.

Con el fin de mejorar la producción de nanopartículas de este material se investiga un método de molienda que sea eficaz y que tenga un coste reducido. El procedimiento utilizado para hallar este método de producción se basa en la realización de experimentos en los que se varían los parámetros de molienda hasta alcanzar los objetivos planteados.

RESUM

Aquest projecte es centra en el procés d'obtenció del carbonat de calci, un producte amb infinitat d'aplicacions y diferents mètodes d'obtenció. Els avenços en la tecnologia estan permeten l'estudi de noves aplicacions d'aquest material a escala nanométrica, però els procediments actuals per aconseguir una granulometria tan fina son costosos y tenen una taxa de producció baixa.

Amb el fi de millorar la producció de nanopartícules d'aquest material s'investiga un mètode de molta que sigui eficaç y que tingui un cost reduït. El procediment utilitzat per a trobar aquest mètode de producció es basa en la realització d'experiments en el que es varien els paràmetres de molta fins a obtenir els objectius plantejats.

ABSTRACT

This Project is focused in the calcium carbonate obtention process, a product with an infinite number of applications and several methods of obtention. Now a days new applications for this material are arising due to the advances in technology that allows investigators to work in the nanometric scale. But the methods of production of such a granulometry are still very expensive.

In order to improve the calcium carbonate nanoparticles production, a new method is investigated in this project. This method must be effective and cheap. The procedure followed to find this method is based in the realization of experiments in which the milling parameters are changed until the proposed objectives are achieved.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 CARACTERÍSTICAS DEL CaCO_3 OBTENIDO POR MINERÍA.

El carbonato cálcico es un mineral muy abundante en la naturaleza, se encuentra en todo el mundo en forma de rocas calizas, tiza, mármol y dolomita y se calcula que aproximadamente el 4% de la corteza terrestre está formado por este mineral.

A parte de encontrarse en minas, se puede hallar carbonato cálcico en organismos vivos, ya que al ser soluble, el agua de los ríos arrastra este material y los seres vivos lo absorben formando con él sus esqueletos, valvas, cascaras, etc.

Actualmente se conocen dos métodos de obtención del carbonato cálcico, dando como resultado diferentes versiones del mismo producto de características similares. Estas dos versiones son: Carbonato cálcico precipitado y Carbonato cálcico molido.

Se conoce como Carbonato cálcico precipitado al compuesto químico de fórmula CaCO_3 obtenido por precipitación del calcio en forma de carbonato mediante un proceso que se llama carbonatación.

Se conoce como carbonato cálcico molido al compuesto químico de fórmula CaCO_3 obtenido de la piedra caliza mediante procesos de extracción mecánicos.

Para poder procesar roca caliza con el fin de obtener carbonato cálcico molido es necesario que la roca tenga un porcentaje del 98,5% o superior en CaCO_3 . La obtención del CaCO_3 molido consta de las siguientes fases: Extracción, selección, trituración, molienda y envase.

A continuación, se explican las diferentes fases del proceso.

- **Extracción:** El procesado del carbonato de calcio empieza en la cantera donde los bloques de roca son extraídos mediante voladura. La voladura es la acción de fragmentar la roca mediante explosivos. Primeramente, se barrena la roca para colocar los explosivos en el interior. Es importante decidir correctamente la ubicación de los taladros a realizar, ya que se pretende volar el mayor volumen de roca posible con el menor número de explosivos.

Para realizar estos taladros se pueden utilizar diferentes tipos de máquinas neumáticas, entre ellas están los stopers, las máquinas de pierna o los jumbos neumáticos.

Los stoppers son unas perforadoras con una barra de avance que permite al operario manejar la herramienta con estabilidad y mayor comodidad, están diseñadas para realizar taladros verticales superiores (techos).

Las máquinas de pierna o jackleg en inglés, son muy similares a los stoppers pero con la diferencia de que las máquinas de pierna se utilizan para realizar perforaciones horizontales o inclinadas.



*Figura 1. Muestra de un stoper (izquierda) y de una máquina de pierna o jackleg (derecha).
Fuente de la imagen: CANUN*

Los jumbos neumáticos son un conjunto de martillos perforadores montados sobre brazos articulados de accionamiento hidráulico, son de mayor precisión y rapidez que las máquinas nombradas anteriormente debido a que el elemento perforador va montado sobre un brazo articulado y a que en un mismo jumbo puede haber más de un brazo articulado. Esta máquina puede realizar tanto perforaciones horizontales como verticales o inclinadas.



Figura 2. Muestra un Jumbo Hidráulico móvil con dos brazos articulados. Fuente de la imagen: SITON.

- **Selección:** Esta fase del proceso se lleva a cabo en la cantera y consiste en la retirada de sustancias extrañas en las rocas extraídas.
- **Trituración:** Se conoce como trituración a la acción de partir o desmenuzar una materia sólida sin llegar a convertirla en polvo y sin alterar la naturaleza del material, la trituración suele tener lugar en la cantera misma ya que de este modo se ahorran costes de transporte que, en el caso de grandes bloques de roca, suelen ser elevados. El proceso de trituración tiene distintas etapas en las que el tamaño del material se va reduciendo progresivamente a medida que avanza en las diferentes etapas de la trituración.

La primera etapa de la trituración se llama trituración primaria y en ella se reduce el tamaño de las rocas hasta aproximadamente 10 cm, aunque esto depende del tipo de maquinaria utilizada y de los resultados que se quieran obtener en el proceso. El proceso empieza vertiendo las rocas en la tolva de alimentación, las rocas caen en el alimentador vibratorio que las transporta hacia la trituradora haciéndolas vibrar para que la alimentación sea continua.



Figura 3. Muestra un alimentador vibratorio con una tolva integrada. Fuente de la imagen: TECMAQ s.r.l.

Las trituradoras más utilizadas en esta fase del proceso suelen ser las trituradoras de mandíbulas y las trituradoras cónicas.

El funcionamiento de una trituradora de mandíbulas es similar al movimiento de unas mandíbulas masticando, de ahí su nombre. La máquina consta de dos placas planas enfrentadas entre si y en posición oblicua, la alimentación de rocas se da por la parte superior y a medida que las rocas se colocan entre las dos placas el motor de la maquina hace oscilar la placa trituradora y esta comprime las rocas hasta romperlas haciendo que caigan cuando tienen el tamaño adecuado.



Figura 4. Vista en sección de una trituradora de mandíbula, se pueden ver las placas planas enfrentadas entre sí en color negro, el movimiento principal se transmite en la parte superior en la rueda roja. Fuente de la imagen: <http://procesosbio.wikispaces.com/Molienda>.

Una vez las rocas han pasado por la trituradora de mandíbula se da por finalizada la fase de trituración primaria y empieza la trituración secundaria.

Después de pasar por la trituradora de mandíbulas las rocas caen en una cinta transportadora que las lleva hacia una trituradora de cono.

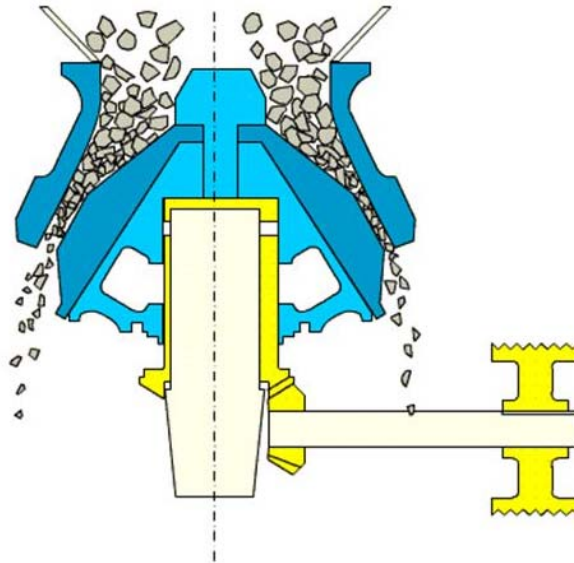
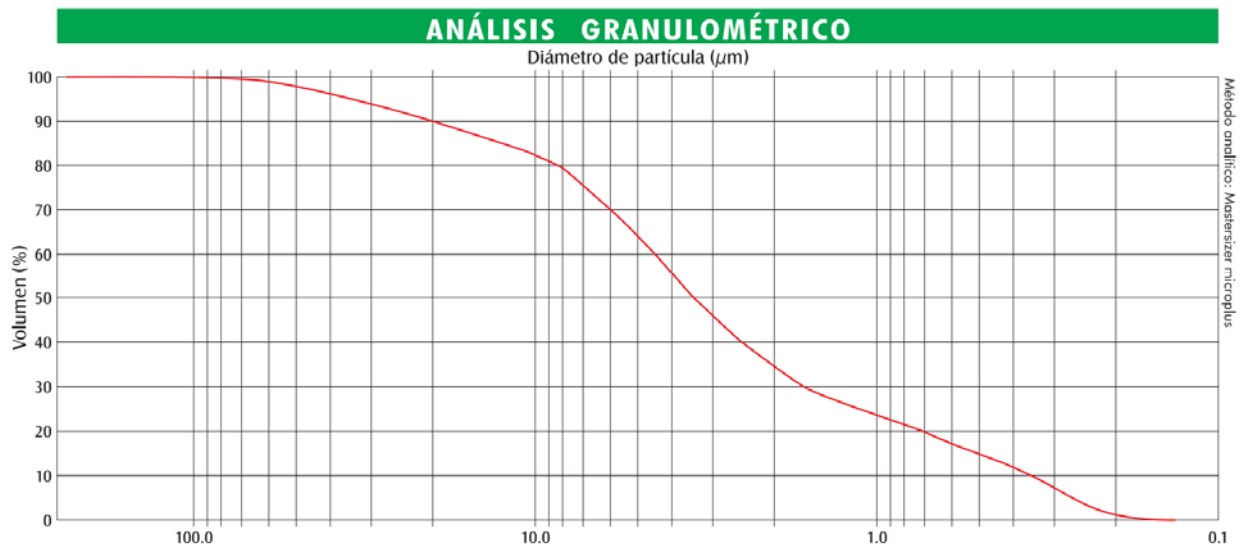


Figura 5. Representación de la sección de una trituradora de cono, el cono se encuentra en el centro de la imagen. Fuente de la imagen: HENAN HONGJI MINE MACHINERY CO., LTD.

La trituradora de cono es alimentada por la parte superior y por efecto de la gravedad las rocas pasan por el cono que las presiona contra la pared interior y al girar las tritura, el cono gira a una velocidad aproximada de 500 min^{-1} dependiendo del tamaño de roca que queramos la velocidad del cono aumentará o disminuirá.

Por último, la roca triturada es transportada por cintas transportadoras hacia un selector de tamaño que reconducirá las rocas hacia la trituradora cónica de nuevo, o las depositará sobre una montaña de roca triturada donde posteriormente será llevada a moler.

- **Molienda:** El producto triturado se procesa en molinos donde su tamaño será reducido hasta convertirse en polvo, las granulometrías obtenidas en este proceso varían según las especificaciones del cliente. Los productos más habituales van desde un tamaño de grano de 3 mm hasta el ultra micronizado con un tamaño inferior a $3 \mu\text{m}$. Como en una molienda es imposible controlar el tamaño de todas las partículas para que sean iguales, se presentan los resultados de granulometría con una distribución del porcentaje de volumen que hay por debajo de cada tamaño. Si observamos la figura 6 se muestra el análisis granulométrico del carbonato cálcico 74 de la casa Minería del Santo Angel S.L. Donde se puede ver que el diámetro medio de partícula es de $4,0 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. Sin embargo, si vamos a la grafico vemos que aproximadamente un 55% del volumen se encuentra por debajo de los $4,0 \mu\text{m}$ por lo que hay muchas partículas de tamaño inferior. Este tipo de resultados son muy comunes en los análisis granulométricos y serán analizados detenidamente en posteriores apartados de este trabajo.



ESPECIFICACIÓN TÉCNICA DEL PRODUCTO			REVISIÓN: 2 11/99
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	RESULTADOS DE ENSAYO TOLERADOS	MÉTODO DE ENSAYO	
Granulometría	% inferior a $1.95 \mu\text{m}$ $32.3 \pm 7 \%$	LAB-01 (Analizador láser de partículas)	
	Diámetro medio $4.0 \pm 1 \mu\text{m}$	LAB-01 (Analizador láser de partículas)	
Blancura (en seco)	$L^*: 93.7 \pm 2.0$ $a^*: 0.5 \pm 3$ $b^*: 3.4 \pm 3.0$	LAB-02 (Colorímetro)	
Humedad	$\leq 1.0 \%$	LAB-03 (ISO 787-2)	
Densidad aparente compactada	$1.20 \pm 0.2 \text{ gr/cc}$	LAB-04 (ISO 787-11)	

Figura 6. Especificaciones técnicas del carbonato cálcico 74. Fuente de la imagen: Minería del Santo Ángel S.L.

Hay distintos tipos de molino entre los cuales tenemos entre otros el molino de bolas y el molino pendular. Una versión similar y reducida del molino de bolas se ha utilizado para obtener nano partículas de carbonato cálcico en este trabajo.

El funcionamiento de estos dos molinos es similar, en ambos existe una pista de rodadura y un elemento rodante, el elemento rodante es el encargado de moler el producto mediante compresión contra la pista de rodadura. En el caso del molino de bolas, los elementos rodantes son bolas y en el caso del elemento pendular unos péndulos con unos anillos en el extremo inferior.



Figura 7. Molino de péndulo. Fuente de la imagen: Manfredini e Schianchi



Figura 8. Detalle del péndulo. Fuente de la imagen: Manfredini e Schianchi.

En la figura 7 se muestran los péndulos montados en el molino y se puede ver su posición respecto a la pista de rodadura, también se puede apreciar su tamaño comparándolo con el operario que hay inspeccionando el elemento.

En los molinos de péndulos se utilizan corrientes de aire para transportar el polvo molido hasta un filtro donde este es atrapado y almacenado hasta que se empaqueta.

A continuación, se muestra el flujo de aire en el molino:

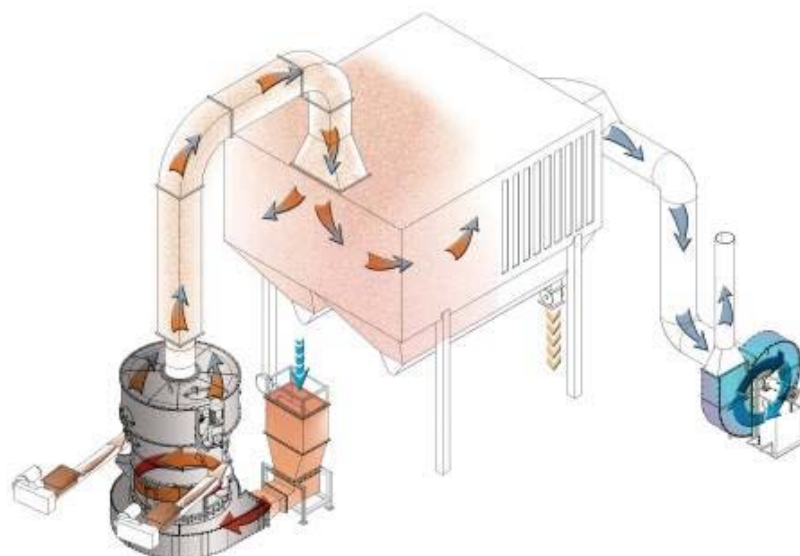


Figura 9. Representación de la instalación de un molino de ciclo abierto. Fuente de la imagen: Manfredini e Schianchi.

Como se puede ver en la figura el aire circula en sentido ascendente arrastrando con él el polvo molido hacia un filtro donde es atrapado y almacenado para posteriormente ser envasado, este tipo de instalación se conoce como de ciclo abierto y corresponde a un molino molomax MS-AIR de la casa Manfredini e Schianchi. Dependiendo del flujo de aire obtendremos una granulometría diferente.

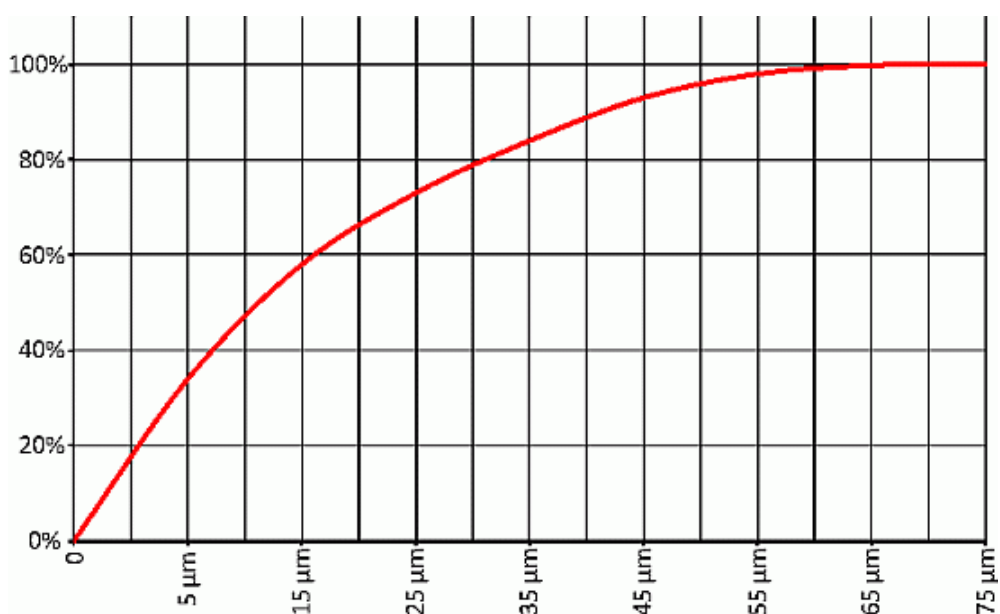


Figura 10. Tamaño del grano VS flujo de aire en molino MS-AIR. Fuente de la imagen: Manfredini e Schianchi.

Se puede ver que este molino trabaja con granulometrías de entre 5 μm y 75 μm dependiendo de si trabaja con un flujo de aire del 100% o inferior, hay que destacar que a menor flujo de aire menor es el tamaño de las partículas de polvo.

- **Envase:** Por último, el carbonato de calcio molido es envasado y distribuido en función de su granulometría y color para sus distintas aplicaciones.

1.2 USOS DE CARBONATO CÁLCICO.

El carbonato cálcico tiene muchas y variadas aplicaciones. Entre ellas se pueden destacar las siguientes:

- **Papel:** Se utiliza como carga en la masa de celulosa para aportar blancura y resistencia al papel, se ha convertido en el sustituto del caolín y del talco en el proceso de fabricación del papel, ya que el carbonato cálcico permite realizar un proceso neutro y alcalino. Se recomienda utilizar un carbonato de calcio micronizado para esta aplicación con un tamaño de polvo de entre 2 μm y 4 μm .
- **Pinturas:** En la industria de las pinturas está muy extendido el uso de CaCO_3 debido a su buena cubrición, estabilidad y dispersión, además es un sustituto económico del dióxido de titanio y del silicato de aluminio empleados como extenders en las pinturas. Según el tipo de pinturas que se quiera elaborar hay que utilizar diferentes tipos de mineral y granulometría. Lo recomendable es utilizar polvos finos de menos de 20 μm de diámetro para la elaboración de pinturas, ya que de este modo obtendremos un acabado más fino.
- **Plásticos y Polímeros:** Para la fabricación de productos realizados con plásticos y polímeros se suelen utilizar maquinas extrusoras que transforman la materia prima (polímero), que se encuentra en forma de granos o pellets, en la forma con la sección deseada. Este proceso se lleva a cabo aplicando presión y calor al polímero, es aquí donde el carbonato cálcico juega un papel importante, ya que si se añade carbonato cálcico al producto antes de ser extruido mejoran algunas propiedades que hacen que el proceso de extrusión sea más eficiente. Las mejoras en el polímero al añadir CaCO_3 son:
 - Aumenta la conductividad térmica del producto con lo que la extrusión puede realizarse más rápidamente.
 - Mejora de la homogeneidad.
 - Mejora de la dispersión con la consecuente mejora en el estado de la extrusora, esto significa que la extrusora queda más limpia después de ser utilizada ya que el carbonato cálcico ha arrastrado con él la pintura y los restos de polímero.

Además, su baja abrasividad permite utilizar el CaCO_3 en altos porcentajes sin que se vea afectada la vida útil de la extrusora.

Todas estas ventajas están dando como resultado la sustitución de productos antiguamente utilizados como talco, caolín calcinado y dióxido de titanio por el carbonato cálcico.



Figura 11. Pellets de polímero. Fuente de la imagen: www.plastico.com

- **Cerámicas:** Se utiliza el carbonato cálcico en cerámicas por su blancura y pureza, así como por su baja humedad y buena maquinabilidad. Hay que tener algunos parámetros en cuenta para elaborar cerámicas con carbonato cálcico ya que este puede transformarse en cal viva CaO durante el proceso, apareciendo así grietas en la pieza que pueden dejarla inservible. Para evitar este fenómeno la granulometría del CaCO_3 no debe ser superior a $200\ \mu\text{m}$ y la temperatura de cocción no superior a los $800\ ^\circ\text{C}$.
- **Industria química:** En la industria química se utiliza el carbonato cálcico para distintas aplicaciones, algunas de ellas son:
 - Desulfatación de gases: Este es un proceso en el que se pretende eliminar el óxido de azufre SO_2 presente en los vapores de combustión en plantas térmicas de producción de energía o plantas de combustión de basuras, etc. La desulfatación se lleva a cabo en medio húmedo por lo que el carbonato cálcico es diluido en agua y mediante reacciones químicas absorbe el óxido de azufre, dando como resultado un precipitado llamado sulfato de calcio. Además, el carácter básico del carbonato de calcio ayuda a que este proceso no sea tan ácido. La granulometría recomendada para este proceso es inferior a $44\ \mu\text{m}$.
 - Producción de óxido de cal: La cal viva es utilizada en ámbitos industriales tales como la industria metalúrgica para eliminar impurezas en los metales. Su fabricación se realiza a partir de la calcinación del CaCO_3 .

Estas son solo algunas de las aplicaciones en la industria química.

- **Agricultura y Ganadería:** En la Agricultura y ganadería el carbonato cálcico es aplicado con distintos fines, su carácter básico es utilizado para aumentar el PH de los suelos ácidos obteniendo así un PH neutro para el cultivo de frutas y hortalizas. Además, éste aporta minerales como el calcio a la tierra o magnesio si se trata de dolomitas. Con el aumento del PH del suelo se reduce la concentración de aluminio, aparece una mayor disponibilidad de fósforo, mejora la fijación del nitrógeno y aumentan la nitrificación y mineralización.

También se utiliza como suplemento cálcico para los animales y para la producción de tartrato de calcio, un subproducto de la industria del vino que se utiliza como conservante (E352). Además, muchos de los productos agrícolas están cultivados en invernaderos cuya cubierta está fabricada con plásticos que contienen carbonato de calcio.

- **Alimentación humana:** En la alimentación humana también se emplea CaCO_3 por sus múltiples propiedades, ya sean estéticas, mecánicas, o químicas. Se encuentra en productos lácteos para reducir su acidez, aumentar su blancura y aumentar la proporción de calcio en el producto lácteo, también se utiliza con este último fin en bebidas como el agua, leche de soja o leche de arroz.

Se utiliza para endurecer, antes del congelado o enlatado, frutas y verduras, como secante de productos deshidratados para que estos mantengan bajo su grado de humedad, como colorante superficial en chicles y en la industria del pan para aumentar el volumen en la fermentación.

Podemos encontrar su referencia en muchos productos alimentarios INS 170i según el sistema internacional de numeración.

- **Cosmética:** Se utiliza sobre todo por sus propiedades mecánicas, es apto para su uso en pasta de dientes como abrasivo debido a su bajo contenido en metales, también se utiliza en polvos de maquillaje para dar volumen al producto.
- **Vidrio:** Para fabricar vidrio se utiliza como fundente debido a su ausencia de especies cristalinas.

1.3 FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CaCO_3

Una nanopartícula se define como aquella partícula donde al menos una de sus dimensiones está comprendida entre 1 y 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$).

La aplicación de las leyes físicas a las nanopartículas suele generar problemas, ya que no son tan pequeñas como para ser tratadas a nivel atómico, utilizando las leyes de física cuántica, ni tan grandes como para utilizar las leyes de física convencionales. Esto es debido a que algunas propiedades físicas tales como la conductividad, el magnetismo o el color ocurren en longitudes de onda de escala nanométrica por lo que se ven alteradas.

Otra característica muy importante de las nanopartículas es que debido a su tamaño estas ofrecen una superficie específica mucho mayor que la de los materiales más grandes, incrementando así su velocidad de reacción. Esta característica es muy valorada para aplicaciones que involucran reacciones químicas.

En el proceso de fabricación de nanopartículas podemos distinguir dos grandes ramas: método top-down (de mayor a menor) y método bottom-up (de menor a mayor).

El método top-down consiste en la partición de partículas mayores para conseguir un tamaño menor aplicando una fuerza externa. A su vez este método puede ser subdividido entre proceso en seco o proceso húmedo. El proceso en seco se basa en el choque, fricción o compresión entre partículas. Este proceso tiene como inconveniente la aglomeración de partículas haciendo que sea difícil bajar de los 3 μm de tamaño. En el proceso húmedo aparece un fluido, normalmente agua, como medio de trabajo para la molienda. El proceso se lleva a cabo de forma similar utilizando el choque, fricción o compresión entre partículas, pero en este caso se pueden conseguir granulometrías más pequeñas ya que las partículas están más dispersadas.

Existen otros métodos dentro del grupo top-down que no se pueden ubicar en las subcategorías de procesos en seco o procesos húmedos. Estos procesos son la síntesis por ablación láser y la síntesis por arco voltaico. Es cierto que estos procesos se desarrollan en un medio húmedo y en el sentido estricto de la palabra son procesos húmedos, pero no comparten los principios de molienda mecánica que caracterizan los procesos en seco y húmedos.

La síntesis por ablación láser consiste en la utilización de un potente láser para la obtención de nanopartículas. El material a procesar se sumerge en una solución mientras es apuntado con un láser de gran potencia. El rayo láser actúa mediante rápidos pulsos que son suficientes para hacer evaporar el material que es condensado rápidamente al estar en contacto con la solución dando lugar a las nanopartículas. La configuración típica de este proceso consiste en un láser, una serie de lentes y un tanque donde se encuentra el material a procesar sumergido en la solución.

La síntesis por arco voltaico consiste en la producción de nanopartículas mediante un arco voltaico. El material del cual se quieren obtener nanopartículas se sumerge en forma de electrodos en la solución, se aplica una gran diferencia de potencial entre los dos electrodos y

su proximidad hace que se produzca un arco voltaico. Las elevadas temperaturas alcanzadas en el arco voltaico hacen evaporar al material de los electrodos que rápidamente se condensa al estar sumergido en la solución, dando lugar a las nanopartículas.

El método bottom-up se utiliza para producir nanopartículas a partir de átomos de gas o líquidos utilizando reacciones químicas o condensación. Los procesos bottom-up se dividen en métodos en fase gaseosa y métodos en fase líquida. Para los métodos de fase gaseosa existe el CVD (chemical vapor deposition) y el PVD (Physical vapor deposition). Mientras que el CVD implica una reacción química, el PVD usa el enfriamiento del material evaporado. Aunque los métodos de fase gaseosa minimizan la aparición de impurezas orgánicas comparados con los métodos en fase líquida, requieren el uso de máquinas de vacío cuyos mayores inconvenientes son el alto coste y la baja producción.

El CVD puede producir partículas de menos de una micra mediante reacciones químicas. Para producir nanopartículas de entre 10 a 100 nm hay que realizar el proceso con un control exhaustivo de la reacción. Para alcanzar las altas temperaturas requeridas en el método CVD se utilizan fuentes de calor tales como el fuego, laser, o hornos eléctricos. En el PVD el material sólido o líquido es evaporado y el vapor resultante es enfriado rápidamente dando como resultado las nanopartículas deseadas. Para alcanzar la evaporación de los materiales se puede usar el arco voltaico.

Por otra parte, los métodos en estado líquido han sido históricamente más utilizados. Estos se pueden subdividir en métodos líquido-líquido y métodos de sedimentación. La reducción es un típico ejemplo del método líquido-líquido, cuya principal ventaja es la facilidad de fabricación de partículas de distintas formas, tales como nanocables, nanoprismas, nanosuperficies, etc. Con el método de reducción química es posible controlar la forma y el tamaño de las partículas cambiando el agente de reducción, el dispersante, el tiempo de reacción y la temperatura. Este proceso utiliza unos instrumentos y equipamiento sencillos y puede producir grandes cantidades de nanopartículas a bajo coste en un tiempo reducido.

1.3.1 Procesos de milling para fabricación de nanopartículas.

Como se ha mencionado en el apartado anterior existen dos subdivisiones dentro de los métodos top-down: Procesos en seco y procesos húmedos.

Uno de los métodos utilizados para realizar molienda en seco son:

- Molino de chorro: El molino de chorro es una máquina pulverizadora utilizada para distintos materiales que se basa en la fuerza de choque entre partículas para conseguir la reducción de su tamaño. Su funcionamiento consiste en inyectar aire a velocidades ultrasónicas en la cámara de triturado juntamente con el material a moler para conseguir colisionar el material. El interior de la cámara de triturado está diseñado de tal forma que fuerza la recirculación de las partículas de mayor tamaño para que se triturén hasta el tamaño deseado. A medida que las partículas son trituradas pierden masa de manera que cuando son lo suficientemente pequeñas son transportadas hacia el depósito de descarga.

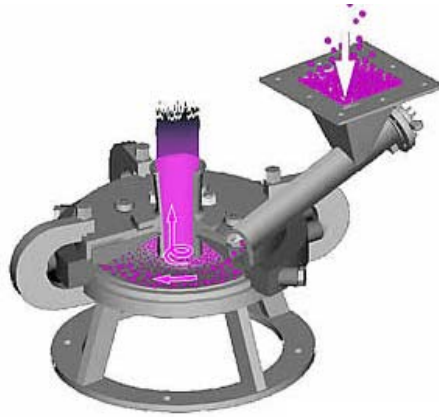


Figura 12. Representación de la cámara de triturado de un molino de chorro. Fuente de la imagen: The Jet Pulverizer Co.

Este proceso de molienda se realiza sin partes móviles ni la adición de ningún medio de molienda, es decir, bolas cilindros, etc. El producto final es un producto sin impurezas y de una granulometría inferior a la micra y de bastante uniformidad, además, debido a su sencillez este es un proceso altamente automatizable.

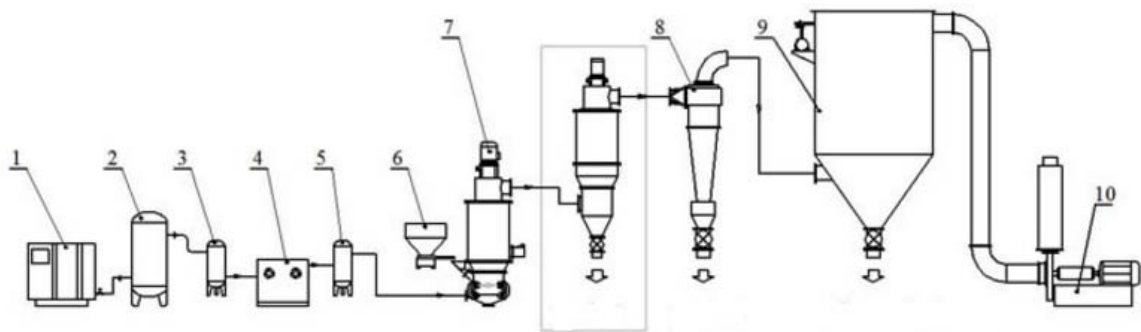


Figura 13. Diagrama de flujo de un molino de chorro de ciclo abierto. Fuente de la imagen: Weifang Jinghua Powder Engineering Equipment Co., Ltd.

1. Compresor de aire.
2. Depósito de aire.
3. Filtro.
4. Enfriador de aire.
5. Filtro.
6. Alimentador de material.
7. Molino de chorro.
8. Ciclón colector.
9. Depósito de material.
10. Ventilador secador.

Es posible realizar moliendas con materiales reactivos, pero deben ser realizadas en una instalación de flujo cerrado con atmósfera de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno.

- **Molino clasificador:** Este molino es una combinación de un molino de impacto con un clasificador dinámico por aire. La molienda se produce entre la pista de molienda periférica (carcasa) y el disco con martillos. El material es introducido por el alimentador que está en la parte superior del molino, cuando impacta con el disco de martillos que gira a altas velocidades en el plano horizontal se produce la molienda. El polvo molido

entra por la rueda clasificadora cuando tiene el tamaño apropiado y sube hacia el deposito por el efecto succionador.

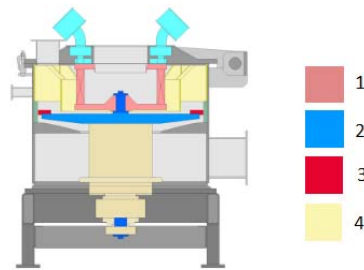


Figura 14. Vista en sección del molino clasificador. Fuente de la imagen: NETZSCH.

1. Clasificador dinámico de aire.
2. Disco de martillos.
3. Martillos.
4. Pista de molienda periférica.

La principal ventaja de este molino es que el polvo obtenido es uniforme gracias a su rueda clasificadora que solo deja pasar las partículas del tamaño deseado. A diferencia del molino de chorro en este tipo de molino sí que se utilizan partes móviles y medios de molturación, en este caso los martillos.

Los procesos por medio húmedo son empleados para obtener partículas de menor tamaño ya que no existe tanta aglomeración de material.

Algunos de los métodos de molturación en medio húmedo son:

- Molino de bolas con agitador: Este tipo de molino es uno de los más usados para obtener partículas ultra finas de tamaño nanométrico. Este molino consta de una cámara de trituración, un agitador consistente en un eje rotatorio y elementos agitadores, un motor y un separador de medio de molturación. Los elementos agitadores suelen ser discos o barras unidos al eje rotatorio. La cámara de trituración se llena aproximadamente hasta un 95% de su volumen con medio de molturación. El medio de molturación son bolas de diferentes diámetros y materiales dependiendo de las características del producto final que se deseen, cuanto más pequeñas sean las bolas, más pequeñas serán las partículas obtenidas. Se pueden usar bolas de hasta 30 μm de diámetro y están hechas de materiales como acero inoxidable u oxido de zirconio.

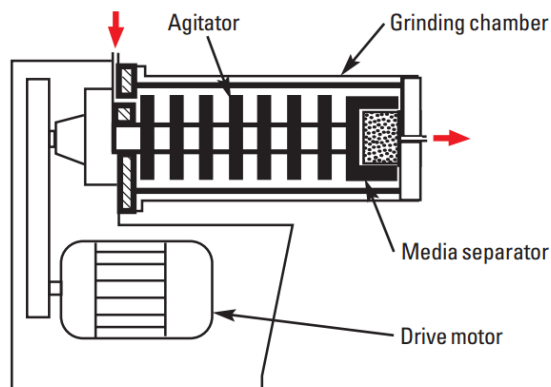


Figura 15. Representación de un molino de bolas con agitador. Fuente de la imagen: Powderbulk

El proceso empieza con el bombeo del material en suspensión hacia la cámara de triturado desde el tanque de alimentación. En la cámara de triturado el material entra en contacto con las bolas, partiéndose debido a las fuerzas de compresión y cizalla a las que está sometido, mientras el eje gira a una velocidad de entre 500 min^{-1} y 3500 min^{-1} . Cuando el material llega a la salida de la cámara de triturado pasa por el separador y finalmente llega hacia el tanque de descarga.

Existen diferentes configuraciones para este proceso consistentes en la recirculación de las partículas en suspensión para obtener un tamaño de partícula deseado.

Las diferentes configuraciones son:

- Configuración simple: Esta configuración es la más simple y consiste en hacer pasar el producto en suspensión una sola vez por la cámara de triturado, yendo desde el tanque de alimentación hacia el tanque de descarga.
- Configuración pendular: En esta configuración las partículas a la salida del molino que no tienen el tamaño adecuado son reenviadas hacia el tanque de alimentación para que vuelvan a ser procesadas hasta que tengan el tamaño deseado.
- Configuración en cascada: Esta configuración consta de dos molinos conectados en serie haciendo pasar el producto en suspensión primero por un molino y después por otro. Se puede configurar de manera que el segundo molino tenga un tamaño de bolas inferior al primero.
- Configuración en ciclo cerrado: cuando el producto sale del molino es reenviado al tanque de alimentación donde circula hacia la cámara de triturado de nuevo hasta que se obtenga el producto deseado.

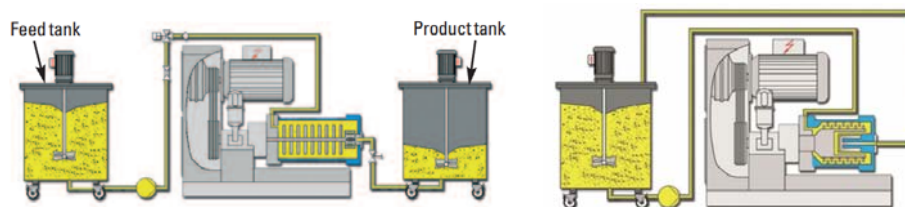


Figura 16. Configuración simple (izquierda) y configuración en ciclo cerrado (derecha) de un molino de bolas con agitador. Fuente de la imagen: Powderbulk.

Para separar las bolas del material de suspensión a la salida de la cámara de triturado se utiliza el separador de medio de molturación. Existen diferentes tipos de separadores: Rotating separation gap, clasifying rotor with statonary screen, classifying rotor with rotating screen. Los nombres de los diferentes tipos de separador no han sido traducidos para no dar lugar a interpretaciones erróneas.

El funcionamiento del rotating separation gap consiste en utilizar un hueco existente en la salida del molino entre el anillo del eje rotatorio interior y el anillo estacionario exterior para hacer circular por ahí el producto en suspension. Para que este método funcione el hueco debe ser menor al tamaño de las bolas utilizadas.

El clasifying rotor with stationary screen consiste en la instalación de un filtro a la salida de la cámara de triturado que deja pasar las partículas en suspensión, pero no las bolas.

Por último, el clasifying rotor with rotating screen consiste en la instalación de un filtro conectado al eje de rotación del molino y ubicado a la salida de la cámara de trituración. Este método se utiliza para granulometrías más pequeñas, ya que, las partículas en suspensión hacen disminuir la viscosidad del fluido haciendo más difícil la separación de las bolas. Con el filtro rotatorio se consigue que la fuerza centrífuga sea mayor y las bolas se separen.

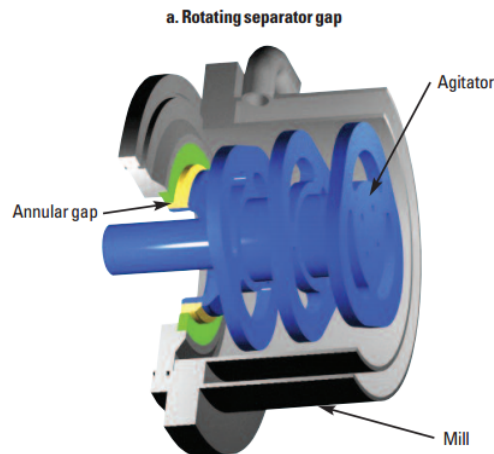


Figura 17. Representación de un separador de medio de molturación del tipo rotating separation gap. Fuente: Podwerbulk.

- Molino de bolas planetario: Este es el molino que se ha empleado en este trabajo para la fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico. El método de molienda de este tipo de molino es similar al del molino de bolas con agitador: el material a moler se introduce en un fluido y queda en suspensión, se añaden las bolas y se utiliza energía cinética para que estas colisionen con el material en suspensión para fracturarlo. La principal diferencia es que en el caso del molino de bolas planetario no se utilizan agitadores dentro del recipiente para transferir energía al medio de molienda y triturar, sino que se aplica un movimiento de rotación y translación al recipiente haciendo que todo su contenido se agite provocando así la trituración de las partículas.

Existen molinos planetarios con capacidad para 1,2 y 4 recipientes, en el caso de este trabajo se ha utilizado un molino con capacidad para 4 recipientes. Los recipientes pueden albergar poco volumen, unos 250ml, y pueden estar fabricados de distintos materiales dependiendo del uso que se le quiera dar. Lo más habitual es que estén fabricados de alguna aleación de acero o de acero inoxidable, aunque en el caso de la molienda de CaCO_3 se han utilizado recipientes de óxido de zirconio ya que consigue mantener la blancura del carbonato cálcico que es una propiedad muy apreciada en este material. Los recipientes de óxido de zirconio tienen una buena resistencia a la abrasión, un peso de 3,100 kg, una densidad de $5,7 \text{ g/cm}^3$ y una dureza de Vickers de 1200 (HV10). Los recipientes tienen una junta tórica para garantizar su hermeticidad y unas válvulas en la tapadera para poder inyectar gas en el interior si fuera necesario. Es necesario inyectar un gas inerte en los recipientes cuando se trabaja con materiales reactivos, no es el caso del carbonato de calcio.



Figura 18. Recipiente de oxido de Zirconio cerrado (izquierda) y abierto (derecha).

Para el medio de trituración se emplean bolas de distintos materiales y diámetros, cuanto más pequeñas sean las bolas, más fino será el producto final. Las bolas muchas veces se fracturan o se deforman debido a los impactos de gran energía a los que están sometidas. También pueden erosionar el interior del recipiente haciendo que se desgaste, por lo que la elección del tipo de bolas es importante para conservar el material empleado y para conseguir un producto sin impurezas.

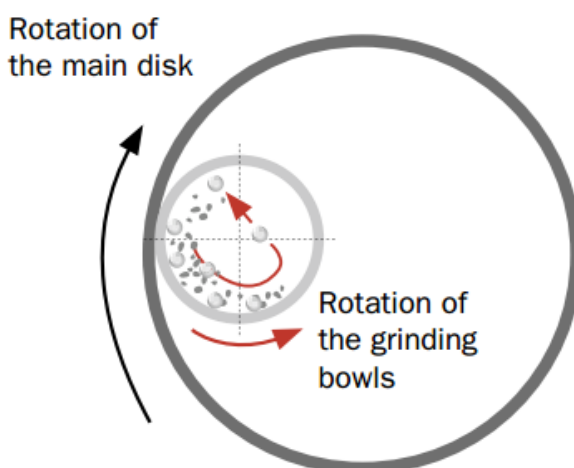


Figura 19. Descripción de los movimientos del molino planetario. Fuente de la imagen: Fritsch.

En la figura 18 se muestran los dos movimientos del molino planetario y el efecto en el interior del recipiente. Los dos movimientos son: movimiento del disco principal y rotación de los recipientes. El movimiento del disco principal hace que los recipientes roten alrededor del eje del disco en un sentido y la rotación de los recipientes hace que estos giren alrededor de su propio eje en el sentido contrario. En el interior las bolas chocan entre si debido a esta combinación de movimientos triturando así el material.

2. OBJETIVOS.

Como se ha mencionado en apartados anteriores el carbonato de calcio tiene múltiples aplicaciones en diferentes ámbitos debido a sus propiedades físicas y químicas. Su abundancia en la naturaleza ha hecho que este material sea fácil de conseguir y barato, además, los métodos de extracción y procesamiento clásicos de este material son muy similares o iguales a los utilizados en minería para otros materiales, por lo que están muy generalizados y no requieren de una maquinaria e infraestructura específicas.

Con el avance de la tecnología ha aparecido la posibilidad de trabajar con nanopartículas e investigar las aplicaciones que pueden tener. Pero los métodos de producción actuales son caros y no están tan consolidados como los utilizados hasta ahora para mayores granulometrías.

El objetivo de este trabajo es obtener un método de fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica. En base a la experiencia del grupo de investigación, se realizará la molienda en solución, de manera que sea más fácil obtener las partículas desaglomeradas y la contaminación con los elementos de molienda menor.

Se ha trabajado con dos distribuciones de tamaño iniciales distintas, una con un tamaño de 48 μm y la otra micronizada con un tamaño inferior a los 10 μm

Se pretende conseguir por lo menos una proporción del 80% del volumen del polvo molido con un tamaño de partícula por debajo de 1 μm y una vez conseguido cambiar los parámetros de molienda para optimizar el método reduciendo costes y tiempo.

Se espera no tener que emplear productos químicos de difícil gestión ambiental o caros.

En el caso de conseguir la reducción de partícula esperada, se considera que podría ser un buen camino para conseguir un proceso sin grandes equipamientos y de relativamente fácil escalabilidad a mayores producciones

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL

3.1.1 Material de seguridad

- Bata de laboratorio.
- Guantes de látex o nitrilo.
- Mascarilla de seguridad FFP3.
- Gafas de laboratorio.

3.1.2 Material para realizar la molienda

- CaCO_3 slurry 48 μm Reverté.
- CaCO_3 micronizado Reverté.
- Espátula de laboratorio.
- Vidrio de reloj.
- Llave Allen de 5 mm.
- Agua desionizada.
- Acetona.
- Bolas de óxido de zirconio \varnothing 100 μm .
- Bolas de óxido de zirconio \varnothing 300 - 400 μm .



Figura 20. Bolas de óxido de zirconio en la bolsa (izquierda), detalle de las bolas (derecha)

- Probeta 100 ml.
- Embudo de vidrio.



Figura 21. Vidrio de reloj, Probeta y embudo.

- Dispersante de poliacrilato de sodio.
- 2 Recipientes de trituración de óxido de zirconio con 250 ml de capacidad marca Fritsch.
- Juntas tóricas.
- Cierres de los recipientes.
- Botellas de vidrio ámbar 500 ml.

- Botellas de vidrio ámbar 250 ml.
- Tapones de rosca de polietileno.
- Tamiz 0,75 mm diámetro marca Fritsch.



Figura 22. Tamiz marca Fritsch de 0,75 mm.

- Tubos de ensayo de plástico con tapón 10 ml.
- Etiquetas adhesivas.
- Placa de cobre para muestras.

3.1.3 Material de limpieza

- Esponjas y estropajos.
- Jabones y detergentes.
- Rollo de papel de laboratorio.
- Escurridor para material de laboratorio.

3.2 EQUIPOS

3.2.1 Molino planetario

Modelo **Fritsch pulverisette 5** con capacidad para 4 recipientes. Los recipientes son anclados al molino utilizando un sistema de cierre que garantiza la seguridad para cualquier velocidad de rotación. Las características de este molino son las siguientes:

- Velocidad de rotación del disco principal: 50 – 400 min⁻¹.
- Relación de transmisión disco principal/ recipiente: $i = 1 : -2,19$.
- Diámetro efectivo del disco principal: ~ 250 mm.
- Potencia del motor: 1,5 kW.
- Peso: 120 kg



Figura 23. Fritsch pulverisette 5. Fuente de la imagen: Fritsch.

3.2.2 Balanza

Balanza analítica de precisión. Tiene una precisión de 0,1 mg, protecciones laterales y display electrónico.



Figura 24. Balanza analítica.

3.2.3 Tamizadora vibratoria

Modelo **Fritsch analysette 3**. La tamizadora vibratoria se utiliza para separar la suspensión triturada del medio de molienda. La tamizadora hace vibrar el tamiz para separar la mezcla dejando caer la suspensión en un plato que se encuentra en la parte inferior. Existe la posibilidad de apilar diferentes tamices para realizar el tamizado, así como variar la amplitud de vibración. Sus características son las siguientes:

- Cantidad máxima de muestra (aprox.): 20 – 100 g.
- Tiempo de tamizado necesario (aprox): 3 – 10 min.
- Peso máximo de los tamices apilados: 3 kg.
- Rango de amplitud: 0,5 – 3 mm.
- Control de amplitud: manual.
- Diámetro de los tamices: 200 mm.
- Potencia eléctrica: 50 W.

La tamizadora dispone de temporizador y de un cierre con cubierta transparente que permite la visualización del tamizado mientras se realiza.



Figura 25. Tamizadora vibratoria Fritsch analysette 3.

3.2.4 Baño de ultrasonidos con calefacción

El baño de ultrasonidos se utiliza para lavar los instrumentos utilizados o para evitar que se generen aglomeraciones en la suspensión molida.

Si se utiliza para lavar los instrumentos hay que sumergir el instrumento a lavar en el baño de ultrasonidos, activarlo y dejar actuar. Los ultrasonidos hacen vibrar el elemento sumergido a una frecuencia muy alta haciendo que la suciedad se desprenda del objeto y sea más fácil lavarlo. En el caso de utilizarse para evitar aglomeraciones hay que sumergir un vaso con la solución dentro de modo que el agua del baño no entre en el vaso.



Figura 26. Baño de ultrasonidos. Fuente de la imagen: Elma

3.2.5 Secador

Para secar las bolas una vez tamizadas se utiliza un secador de pelo convencional. No es necesario que sea de gran potencia ya que las bolas pesan muy poco y pueden salir volando si se aplica demasiada potencia en el secado.

3.3 PROCEDIMIENTO

El Proceso de moltura de carbonato de calcio se puede dividir en tres fases. Normalmente la primera fase se realiza un día de trabajo en el laboratorio y las otras dos fases se realizan de manera conjunta otro día de trabajo, esto es porque el tiempo de molturación acostumbra a ser de entre 12 a 40 horas.

La **primera fase** consiste en la preparación de la receta de molturación donde se preparan los recipientes con las cantidades precisas de material y se configura el molino con los parámetros deseados.

La **segunda fase** es la separación entre el medio de molturación y el material molido. En esta fase se almacena el producto obtenido y se etiqueta para prepararlo para la siguiente fase.

La **tercera fase** consiste en la preparación de muestras para realizar la caracterización. Es la fase más corta y por eso muchas veces se puede realizar a continuación de la segunda fase en un mismo día de trabajo.

Todo el procedimiento debe realizarse teniendo en cuenta las medidas de seguridad para trabajar con nanopartículas recogidas en el documento *Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales* del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).

3.3.1 Primera fase

1. El operario debe seguir las medidas de seguridad y ponerse la bata, los guantes, las gafas y la máscara.
2. Se enciende la balanza y se pone el vidrio de reloj en el platillo de muestras, cuando el peso se estabiliza en la pantalla hay que presionar el botón tara.
3. Con cuidado se vierten las bolas de Zirconia en el vidrio de reloj hasta llegar al peso deseado.
4. Se vierte el contenido del vidrio de reloj en el recipiente de molturación.
5. Se vuelve a colocar el vidrio en el platillo de muestras.
6. Con la espátula hay que poner la cantidad deseada de carbonato cálcico en el vidrio de reloj midiéndola con la balanza.



Figura 27. Carbonato cálcico en el vidrio de reloj.

7. Se vierte el contenido del vidrio de reloj en el recipiente de molturación ayudándonos con la espátula para que la mayor cantidad de carbonato cálcico caiga en el recipiente.
8. En el caso de no disponer de más de un vidrio de reloj hay que lavarlo superficialmente con agua, secarlo con un trozo de papel y volver a ponerlo en el platillo de muestras de la balanza para seguir con el siguiente paso.
9. Si la receta incluye el uso de dispersante utilizamos la parte cóncava de la espátula para coger la cantidad necesaria de poliacrilato de sodio y medirla en la balanza. Hay que ir

con cuidado de no gotear ya que el poliacrilato de sodio tiene una viscosidad baja y su manipulación es difícil.

10. Se coge el agua desionizada, se miden en la probeta 100 ml y se vierten en el recipiente de molturación.
11. Se coloca la junta tórica entre el recipiente y la tapa, y se tapa.
12. Se coloca el recipiente en la base del cierre asegurando de que se asiente bien y que las válvulas de aire de la tapa estén alineadas con los tornillos del cierre.
13. Se coloca la parte superior del cierre encima de la tapa del recipiente metiendo las válvulas por los orificios de la parte superior.
14. Se ponen los tornillos de cierre en las ranuras de la parte superior y se aprietan con una llave Allen alternando uno y otro lado del cierre hasta que quede bien cerrado.



Figura 28. Recipiente cerrado preparado para la molienda.

15. Se agita el recipiente cerrado de forma manual para que se mezcle su contenido.
16. Se repiten los puntos 2-15 tantas veces como recipientes haya que preparar, mínimo 2.
17. Los recipientes se llevan al molino y se colocan en las bases de los soportes. Siempre hay que colocar los recipientes enfrentados entre si y de modo que los cierres estén orientados en la misma dirección para que el giro del molino sea suave y sin vibraciones.
18. Hay que asegurarse bien de que los recipientes estén bien asentados y no tengan ningún grado de libertad de movimiento.
19. Se colocan los cierres del molino en cada recipiente orientados de manera que se conserve la simetría,
20. Se aprieta la rosca del cierre con la mano y se baja la palanca. Hay que repetir esta operación un par de veces para asegurar que queda bien cerrado.



Figura 29. Disposición de los recipientes en el molino.

21. Cuando estén los recipientes colocados y anclados al molino se baja la tapa del molino y se ajustan los parámetros de la molienda:
 - Velocidad de giro: 250 min^{-1} .
 - Tiempo de ciclo de trabajo: 15 min.
 - Tiempo de espera: 15 min.
 - Número de repeticiones: 23, 39, 59 o 119.
 El número de repeticiones depende de la receta que se utilice.
22. Se presiona el botón START y se espera a que el molino entre en el régimen de vueltas normal sin que suenen ruidos extraños ni haya una vibración excesiva.



Figura 30. Display del molino planetario configurado para realizar una molienda de 10 horas con ciclos de trabajo de 15 minutos de marcha y 15 minutos de paro.

3.3.2 Segunda fase

23. Una vez transcurrido el tiempo de molienda se abre la tapa del molino.
24. Se sube la palanca de los cierres y se desenrosca.
25. Se retiran los recipientes y se colocan en una mesa donde se pueda trabajar.
26. Con la llave Allen se desenroscan los tornillos del cierre de manera alternativa y se retira la parte superior.
27. El tamiz de diámetro 0,75 mm se coloca en la tamizadora encima del plato recogedor.

28. Con cuidado de no derramar el contenido se abre la tapa de los recipientes tirando hacia arriba con la mano. Si el recipiente no se abre hay que dar un golpe seco en el recipiente.
29. Una vez abierto se vierte el contenido del recipiente en el tamiz, procurando aprovechar todo el material triturado con la espátula y con el agua desionizada.
30. La tapa y el recipiente se dejan en la pica colocados de manera que no se derramen los posibles restos que pueda haber en el interior.
31. Se coloca la cubierta de la tamizadora en el tamiz y se cierra con las correas.
32. Se enciende la tamizadora y se inserta una amplitud de vibración de entre 0.4 y 1 mm.
33. Se puede programar el tiempo de tamizado que se desee, normalmente con un tiempo de 3 o 4 minutos ya es suficiente.
34. Se presiona el botón start y se prepara una botella de cristal ámbar en la mesa.
35. Se escribe en una etiqueta adhesiva el nombre del experimento realizado y se pega a la botella.
36. Una vez transcurrido el tiempo de tamizado se abre la tapa y se deja el tamiz sobre un papel encima de la mesa.
37. Se coloca el embudo de vidrio en la botella y se vierte el contenido del plato recogedor de la tamizadora a través del embudo.
38. Se tapa la botella con un tapón de rosca y se guarda.



Figura 31. Botellas de cristal ámbar donde se almacena el carbonato de calcio molido.

39. Con cuidado de no tirar las bolas se coge el tamiz y se lleva a la pica donde están el recipiente y la tapa vacíos.
40. Se enjuaga con agua la tapa y el recipiente procurando verter los posibles restos en el tamiz.
41. Una vez este el recipiente completamente vacío se lleva el tamiz a la zona de secado donde se rocían las bolas con acetona para que se sequen más rápido.
42. Con el tamiz apoyado sobre una mesa e inclinado se aplica el aire de un secador por debajo teniendo cuidado para que las bolas no salgan volando. Si se realiza esta operación removiendo las bolas con la ayuda de una espátula se ahorra tiempo.
43. Una vez secas las bolas se deja el tamiz sobre una mesa y se prepara un papel doblado a modo de embudo para facilitar la introducción de las bolas en su bolsa contenedora.
44. Con el papel metido en la abertura de la bolsa se vierten las bolas y se cierra la bolsa herméticamente.

45. La bolsa con las bolas se pesa en la báscula procurando que el contenido este centrado para evitar momentos de fuerza no deseados y se apunta el peso.
46. El plato recogedor de la tamizadora se lava con una esponja y jabón en la pica, se seca con un papel y se vuelve a poner en la tamizadora.
47. Se repiten los pasos 26-46 tantas veces como recipientes se hayan utilizado.
48. Tanto los recipientes como la espátula y el embudo se lavan con una esponja y jabón en la pica.
49. Si alguno de los materiales no queda limpio se sumerge en el baño de ultrasonidos unos 5 minutos y luego se vuelve a lavar.
50. Se seca todo el material utilizado y se deja en su sitio correspondiente del laboratorio.

3.3.3 Tercera fase

51. Para preparar las muestras se cogen tantos tubos de ensayo como muestras se quieran preparar.
52. Para cada tubo de ensayo se prepara una etiqueta adhesiva con el nombre de la muestra y se pega en el tubo.
53. Se coge la botella con el experimento del cual se quiera preparar una muestra y se agita con la mano hasta que la suspensión quede uniforme.
54. Encima de la pica se vierte el contenido de la botella en un tubo de ensayo y se tapa con el tapón.
55. Las botellas y los tubos de ensayo se guardan.
56. Repetir los puntos 53-55 tantas veces como muestras se quieran preparar.

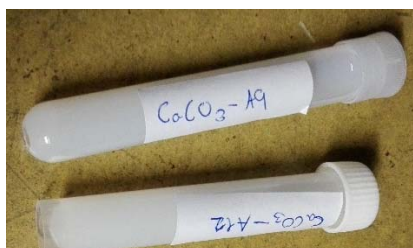


Figura 32. Tubos de ensayo preparados para realizar la caracterización de la muestra.

57. Si se quieren preparar muestras para ser analizadas en el microscopio electrónico se pone la placa de cobre limpia encima de la mesa.
58. Se coge el tubo de ensayo que contiene la muestra de interés y se abre.
59. Con una pipeta se coge el contenido del tubo y se deposita una gota en la placa de cobre.
60. La placa de cobre se lleva con cuidado de no derramarse hacia una vitrina para secarse.

3.4 CARACTERIZACIÓN

Para saber si se están obteniendo los resultados deseados en las moliendas, se realiza la caracterización de las partículas obtenidas. En este trabajo la caracterización consta de dos procesos: análisis de tamaño de partícula por difracción láser y análisis con microscopio electrónico de barrido. Estos dos procesos se complementan para obtener un resultado fiable del tamaño de partícula analizado.

3.4.1 Análisis del tamaño de partícula por difracción láser

El laboratorio de Citometría del Parc Científic de la Universitat de Barcelona, donde se realiza el análisis de distribución de tamaños de partícula por difracción láser dispone del modelo Beckman Coulter LS 13 320. Este es un analizador de tamaño de partícula por difracción láser que se basa en la teoría de difracción de Fraunhofer que dice que la intensidad de luz dispersada por una partícula es proporcional al tamaño de partícula. Este modelo de láser puede analizar granulometrías de entre 17 nm y 2 mm y puede analizar polvo seco, soluciones orgánicas o acuosas.

El Beckman coulter LS 13 320 hace pasar un rayo láser por unas lentes que lo dispersan, el rayo láser choca contra las partículas en suspensión y se produce la difracción. Las partículas de mayor tamaño difractan el rayo láser con un ángulo menor que las partículas más pequeñas. Cuando el rayo láser llega al sensor de luz, este identifica en qué posición ha sido impactado y puede realizar un patrón de datos que será posteriormente analizado por el software del instrumento.

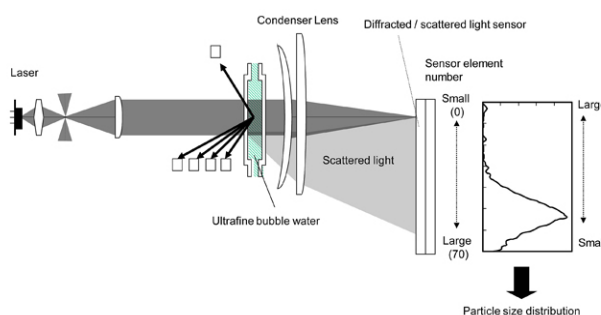


Figura 33. Representación del funcionamiento de un analizador de tamaño de partícula por difracción láser. Fuente de la imagen: IDEC.

Un software analiza los datos obtenidos y los trata de manera que puedan ser representados gráficamente en una distribución estadística. También se obtienen parámetros estadísticos como la mediana de tamaño desviación estándar, etc.

Las representaciones gráficas se pueden configurar para mostrar los resultados en volumen o en número de partículas, los resultados en volumen tienen que ser interpretados sabiendo que una partícula de mayor tamaño tiene un volumen mucho mayor que una partícula menor. Por cada orden de magnitud del tamaño promedio el volumen aumenta 1000 veces. Por lo que un número pequeño de partículas grandes representan la mayor parte del volumen muestreado. Es por eso que hay que comparar los resultados con la distribución por número de partículas. Esta comparación nos da una medida de la cantidad de partículas grandes que existen en la muestra. Aunque hay que tener en cuenta los dos tipos de representación, la representación por volumen es la más importante, ya que, este producto se comercializa por peso y no por número de partículas.

Un inconveniente del uso de este método de caracterización es que el instrumento no es capaz de diferenciar entre partículas dispersas o aglomeraciones de partículas, con lo que se pueden realizar interpretaciones erróneas de los resultados. Otro inconveniente es que para realizar este análisis hay que realizar un baño de ultrasonidos a las muestras, estos baños de ultrasonidos disponen de un sistema de calefacción del agua con lo que la muestra a analizar puede sufrir dilataciones debido al aumento de la temperatura. Para evitar estos inconvenientes las muestras se analizan posteriormente en el microscopio electrónico.

El procedimiento para realizar el análisis de tamaño por difracción láser es el siguiente:

1. Los tubos que contienen la muestras a analizar se agitan manualmente y se vierten en un vaso de precipitado.
2. El vaso de precipitado se llena con agua destilada hasta que la concentración de la mezcla sea la correcta. Si la concentración de la mezcla no es la correcta su análisis puede ser dificultoso.
3. Se introduce el vaso de precipitado con la suspensión en un baño de ultrasonidos durante unos minutos para deshacer los posibles grumos que se hayan formado.
4. Mientras se realiza el baño de ultrasonidos se realizan las operaciones necesarias en el software para preparar el análisis.
5. El LS 13 320 emite un pitido para informar de que está preparado para empezar el análisis. Con el vaso de precipitados fuera del baño de ultrasonidos se coge una pipeta y se añade la suspensión gota a gota en el alimentador del analizador hasta que el parámetro PIDS alcanza un valor de entre 40% y 50%.
6. Cuando aparece OK en la pantalla del software, se presiona el botón Start analysis y se generan los resultados. Los resultados se almacenan automáticamente en el directorio que se haya seleccionado previamente en la configuración del software.

3.4.2 Analisis con microscopio electrónico de barrido

El análisis con microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electrone Mycroscope) es un proceso en el que se obtienen imágenes ampliadas de la muestra a analizar que pueden ser utilizadas para conocer su morfología o en el caso de este trabajo para saber si se trata de partículas dispersadas o aglomeradas y poder medirlas. El SEM también es utilizado para realizar un análisis cualitativo de la composición química de la muestra.

Su funcionamiento se basa en analizar la dispersión que se produce en un haz de electrones al impactar contra una superficie. Para obtener un haz de electrones el SEM acelera éstos mediante una diferencia de potencial de entre 1000 y 30000 voltios dependiendo del material a analizar. El haz de electrones pasa a través de unas lentes concentradoras que hacen que el haz de electrones sea más fino para obtener imágenes más nítidas. Una bobina deflectora orienta el haz de electrones para que este impacte en la muestra línea a línea. Cuando el haz impacta sobre la superficie de la muestra los electrones se dispersan y son analizados por el detector de electrones para conformar la imagen.

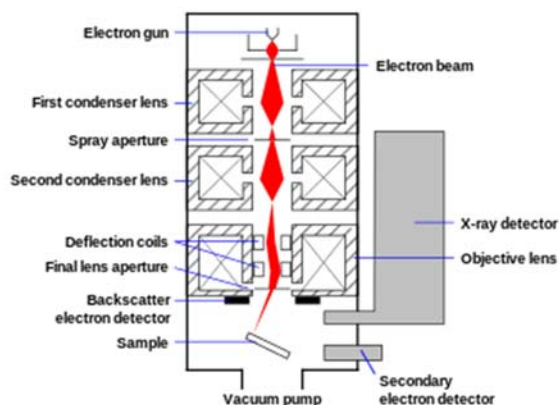


Figura 34. Representación del funcionamiento de un SEM. Fuente de la imagen: Wikipedia.

El procedimiento para realizar este análisis empieza con la preparación de la muestra sobre la placa de cobre. Este procedimiento se ha explicado en el apartado 3.3.3 en los puntos 58 – 60.

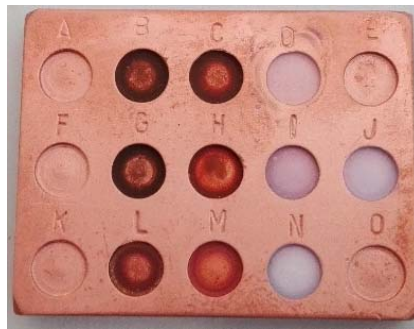


Figura 35. Placa de cobre con muestras.

En la figura 35 se muestra la placa de cobre empleada para realizar la caracterización con el microscopio electrónico de barrido preparada con muestras de CaCO_3 en los espacios D, I, J y N y óxido de hierro en los espacios B, C, G, H, L y M.

Cuando la placa de cobre está preparada se entrega al técnico y él la introduce en el microscopio. El técnico se encarga de manipular la máquina y juntamente con el director del trabajo deciden que imágenes tomar.

Las imágenes son almacenadas en una carpeta de un disco duro y posteriormente son interpretadas.

4. RESULTADOS

Los experimentos realizados durante este trabajo de investigación han perseguido dos objetivos que debían alcanzarse de forma consecutiva.

- El primer objetivo era conseguir un método de molienda que diese como resultado una granulometría comprendida en la escala nanométrica
- el segundo objetivo era optimizar este método para reducir tiempo y costes. A medida que se realizaban los experimentos se podía decidir hacia qué dirección iba a estar orientado el siguiente experimento con tal de alcanzar los objetivos.

Los parámetros de estudio de los experimentos han sido los siguientes:

- Tiempo de molturación.
- Proporción CaCO_3 /poliacrilato de sodio (dispersante).
- Proporción CaCO_3 /Bolas de molienda.

Dado que se han realizado proyectos anteriores muy similares a este, se sabe que el uso de dispersante ayuda a evitar la aglomeración de las partículas, pero da problemas en el análisis con SEM y la separación del dispersante de las partículas es complicada. Por lo tanto, en un primer momento se intentó evitar su uso.

Por otro lado, la cantidad y el tipo de bolas de molienda disponibles los primeros días era limitada con lo que se decidió empezar a investigar variando el tiempo de molturación.

4.1 MATERIALES INICIALES.

Se han utilizado dos tipos de material base para la realización de los experimentos: Slurry de CaCO_3 48 μm y CaCO_3 micronizado.

A partir de este punto a los experimentos realizados con el material Slurry de CaCO_3 48 μm se les denominarán *A0*, *A1*, *A2*, *A3*, etc. y a los experimentos realizados con el material CaCO_3 micronizado se les denominarán *B0*, *B1*, *B2*, *B3*, etc. Todos los experimentos se han realizado a una velocidad de giro del molino de 250 min^{-1} .

Materiales iniciales: slurry 48 μm (a0) y micronizado (b0)

Estos son los materiales iniciales analizados en el láser para tener una idea del punto de partida de los experimentos. Hay que indicar que la medida del láser lo que indica exactamente es el “diámetro equivalente” aunque para simplificar en este proyecto se utilizará comúnmente “tamaño de partícula”.

Slurry 48 μm (A0)

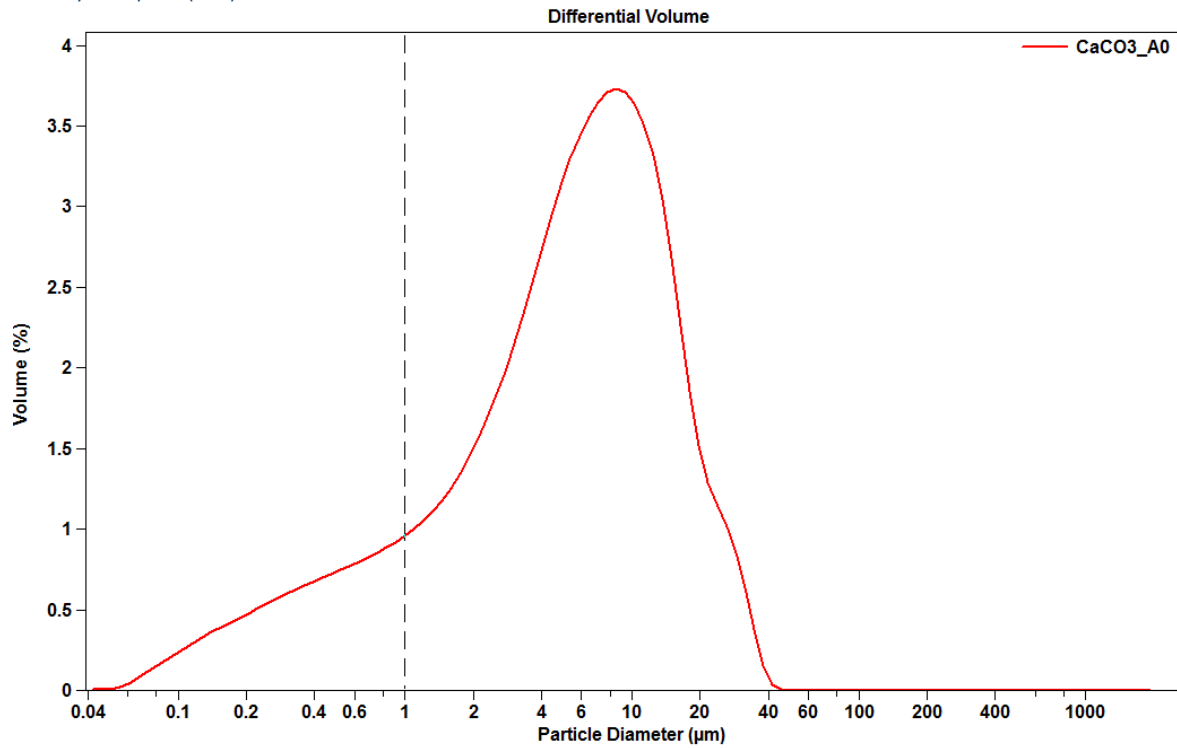


Figura 36. Distribución de tamaños en función del porcentaje en volumen A0.

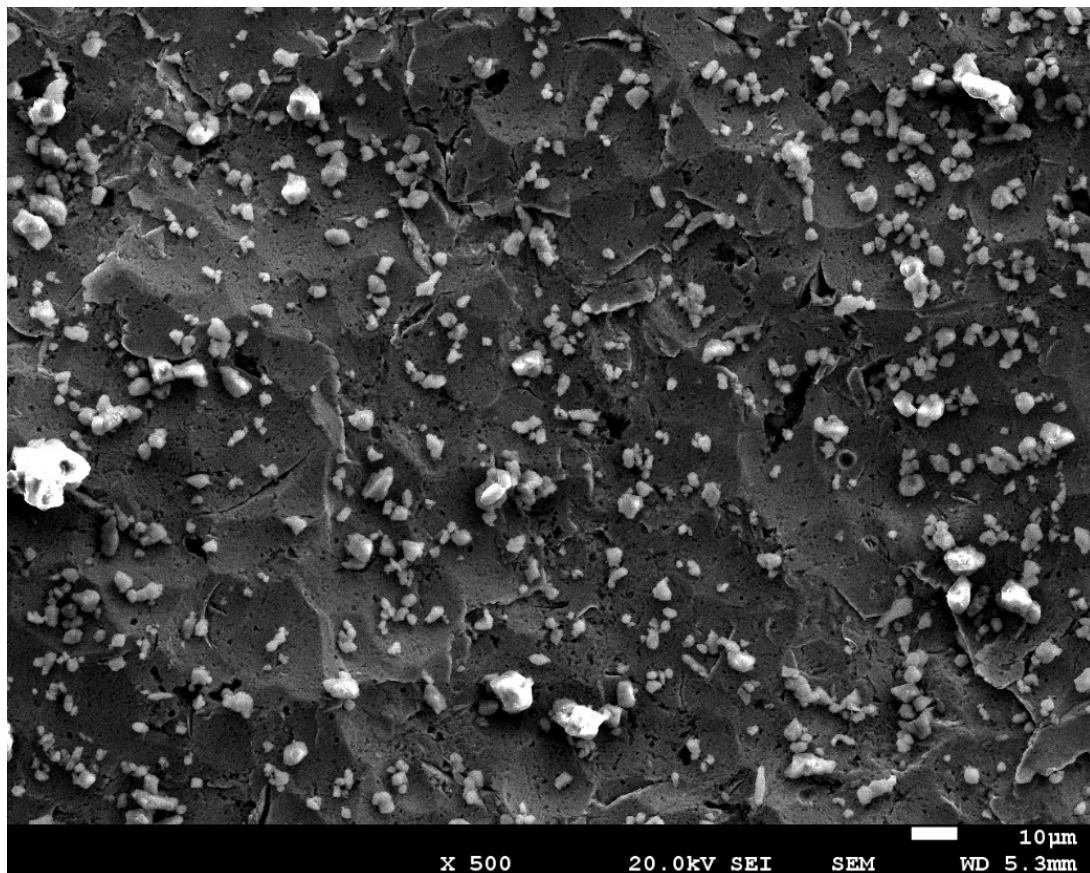


Figura 37. Imagen ampliada x 500 del slurry 48 μm .

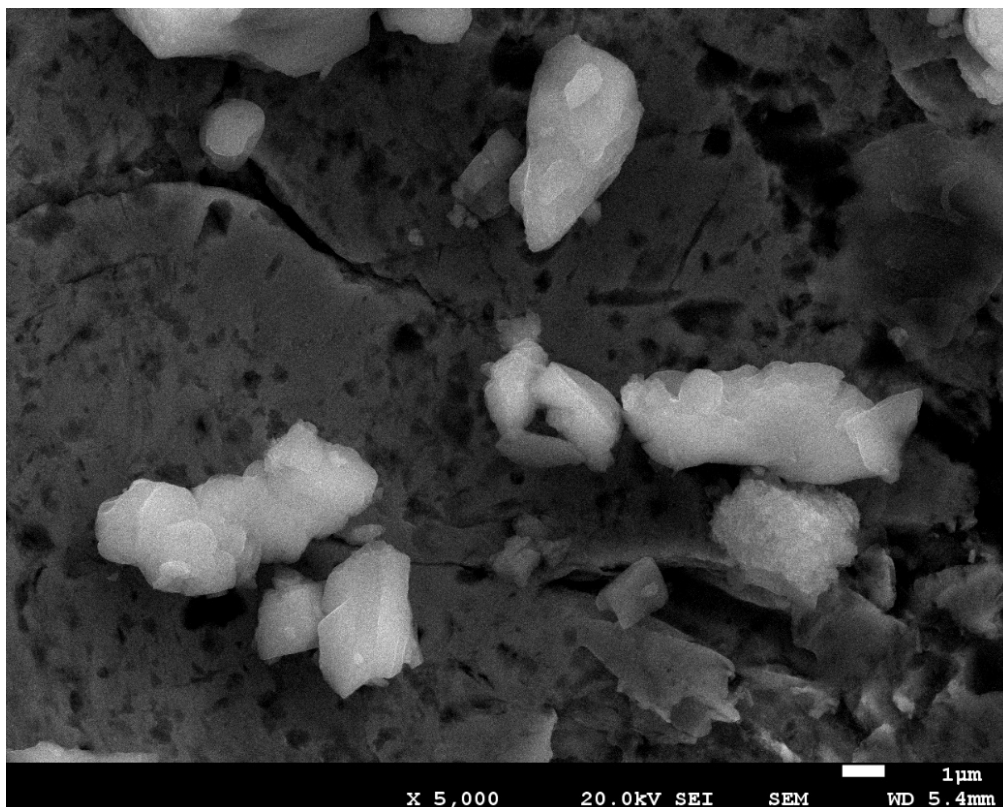


Figura 38. Imagen ampliada x 5.000 del slurry 48 µm.

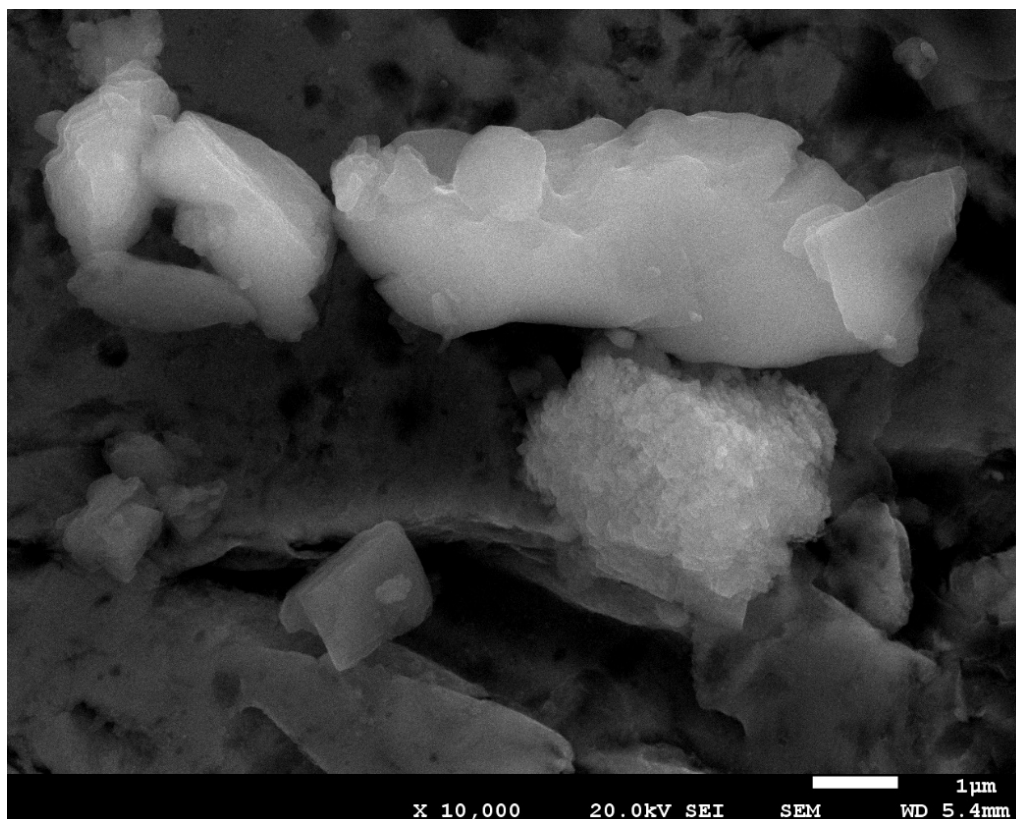


Figura 39. Imagen ampliada x 10.000 del slurry 48 µm.

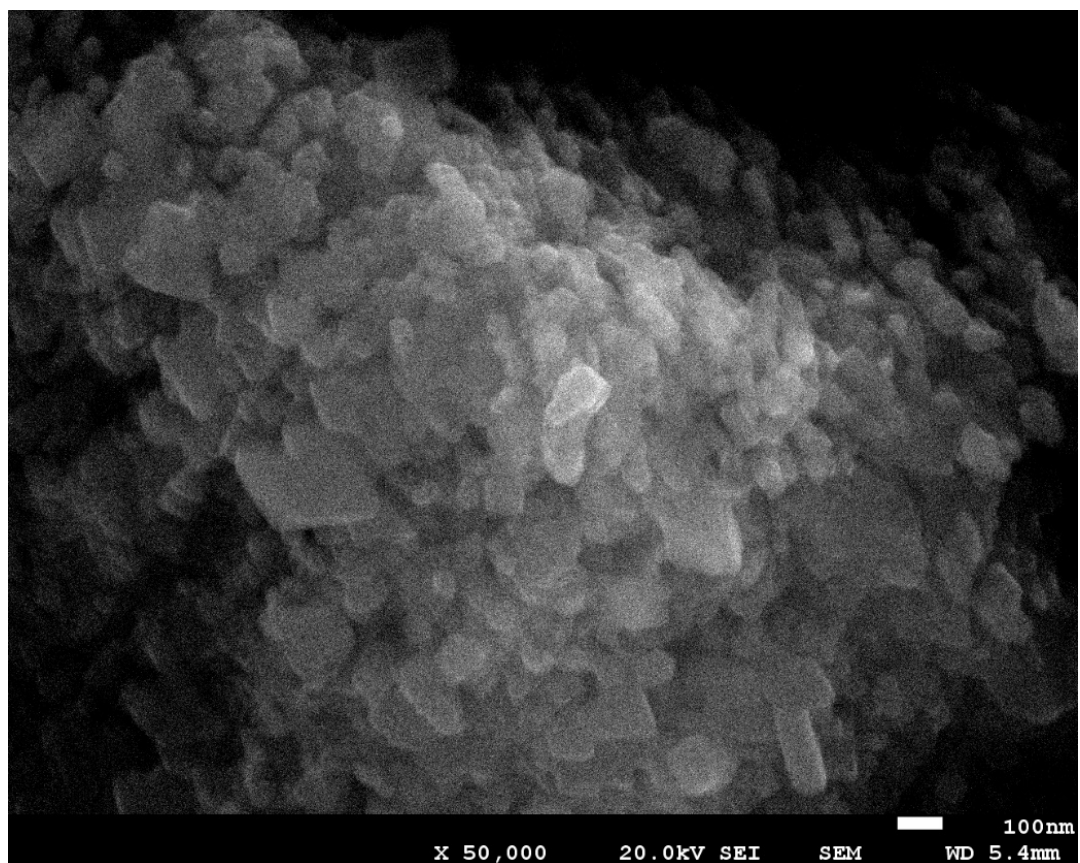


Figura 40. Imagen ampliada x 50.000 del slurry 48 μm .

En las figuras 37, 38, 39 y 40 se muestran las imágenes obtenidas en el SEM del material slurry 48 μm . Se puede ver como existen varios tamaños de partícula para el mismo material con partículas de entre 1 μm hasta aproximadamente 25 μm . También se puede ver alguna partícula formada por una aglomeración de material. Todo esto concuerda con los resultados que se obtienen al realizar moliendas con este material en los que aparecen distribuciones de tamaño poco uniformes y aglomeraciones.

Micronizado (B0)

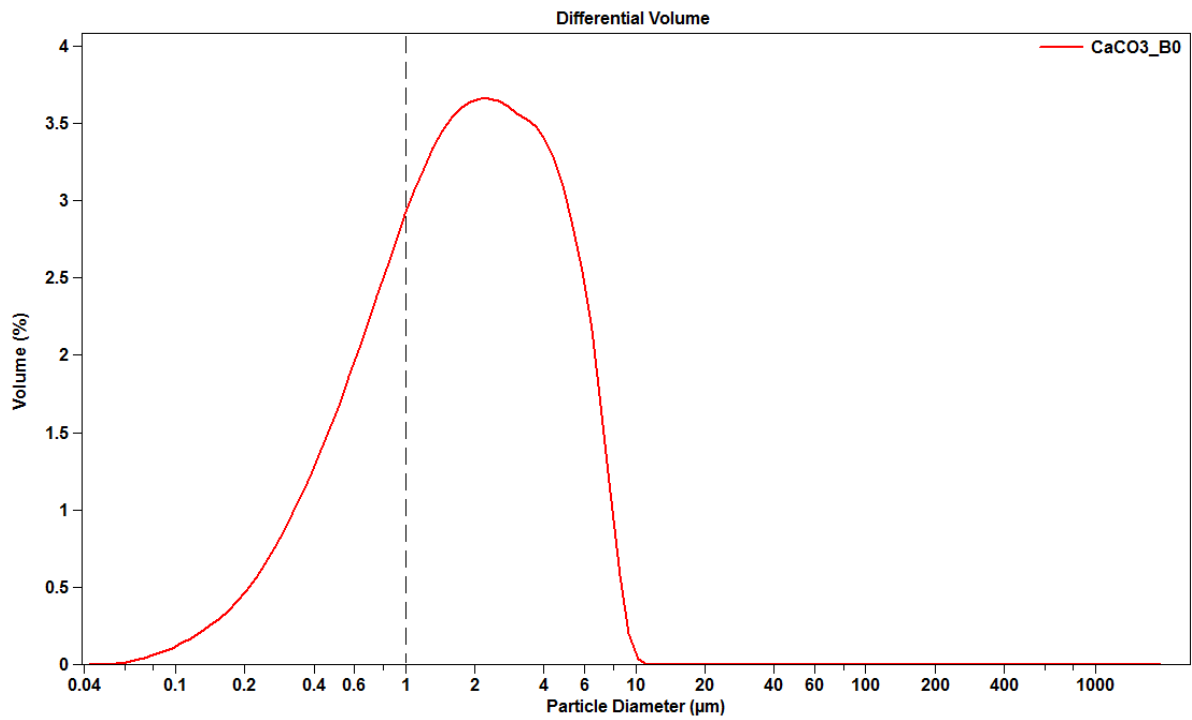


Figura 41. Distribución de tamaños en función del porcentaje de volumen B0.

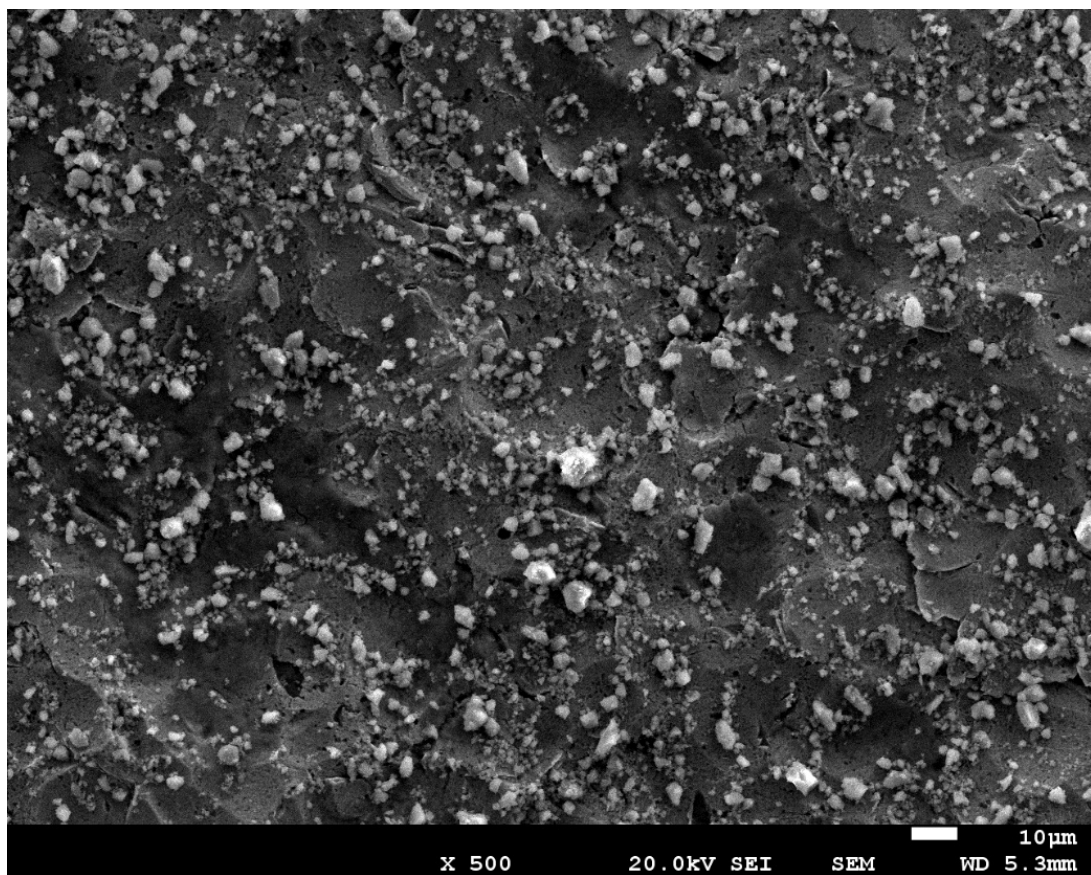


Figura 42. Imagen ampliada x 500 del micronizado B0.

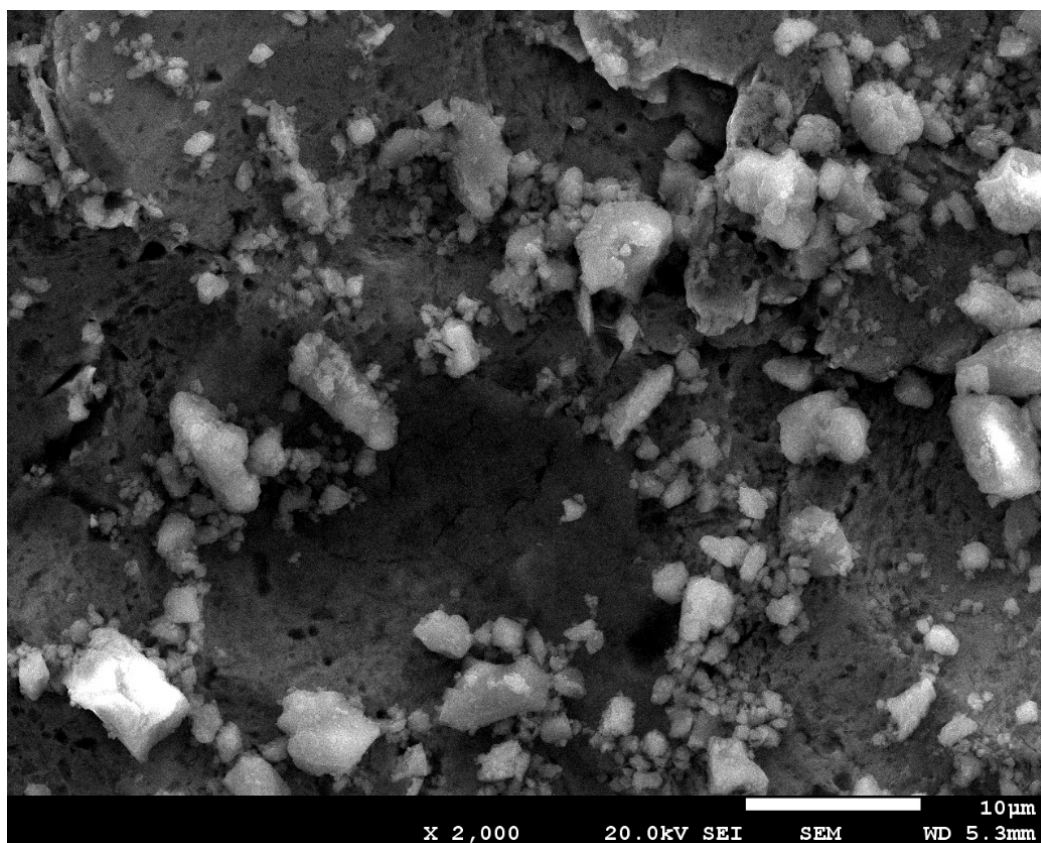


Figura 43. Imagen ampliada x 2.000 del micronizado B0.

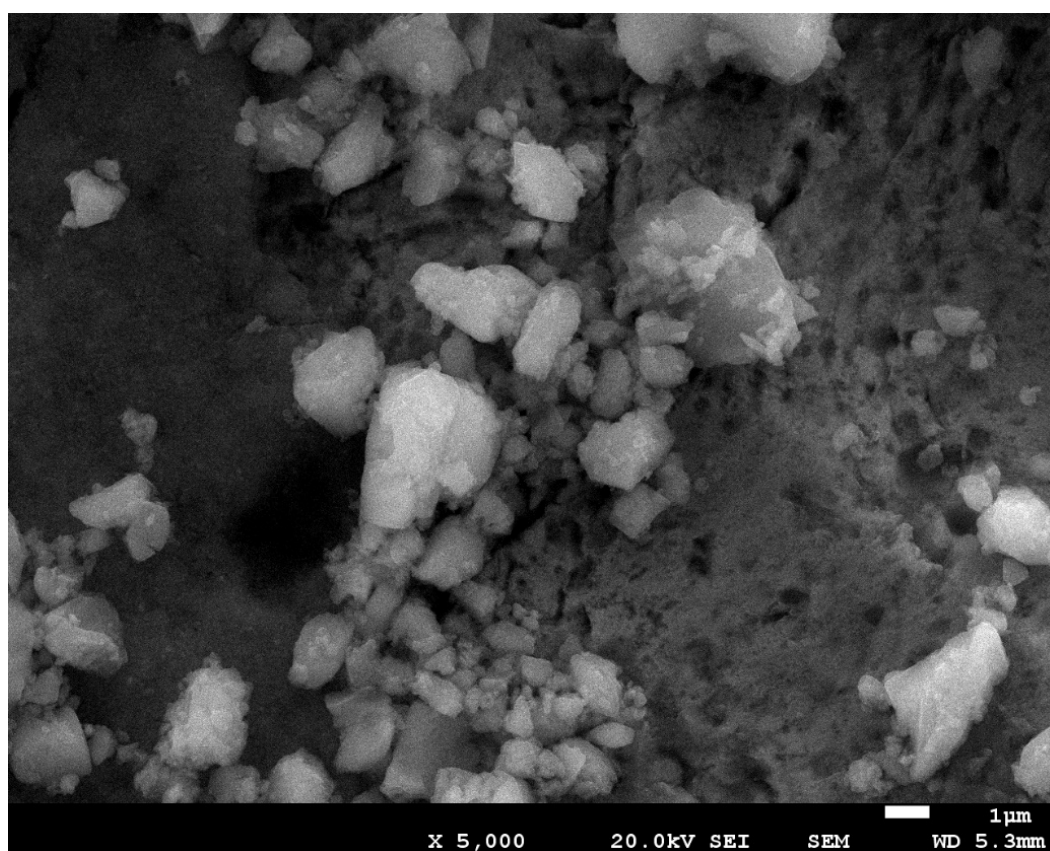


Figura 44. Imagen ampliada x 5.000 del micronizado B0.

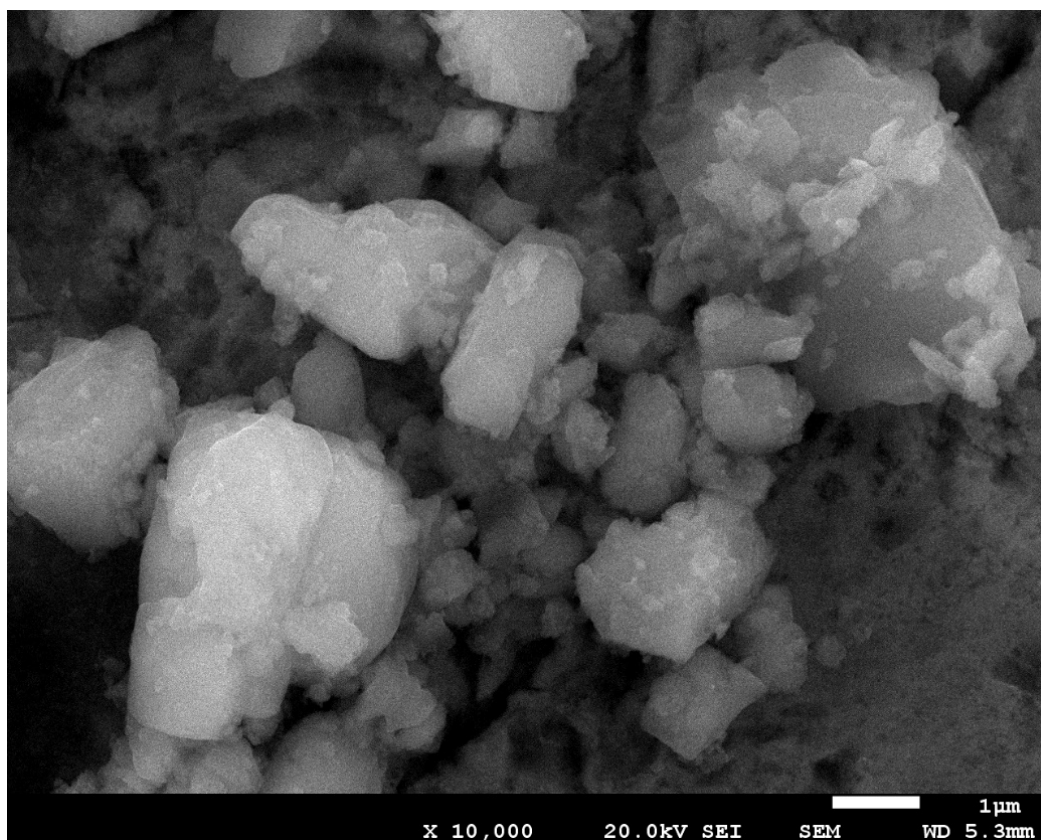


Figura 45. Imagen ampliada x 10.000 del micronizado B0.

En las figuras 42, 43, 44 y 45 se muestran las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico del material micronizado. En las imágenes mostradas no se aprecian aglomeraciones de partículas.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio Ø	Mediana Ø	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
B0	1,649	1,816	30,13

Tabla 1. Resultados A0 y B0.

Como se puede ver en la tabla 1 el material B es más fino que el A teniendo un 30, 13% del volumen con un tamaño inferior a 1 μm y un tamaño promedio de 1,649 μm. A lo largo del trabajo se alcanzará antes el primer objetivo con el material B.

En las figuras 36 y 41 se muestra la distribución de tamaños en función del volumen de los materiales de partida. Como era de esperar el material B presenta una distribución más uniforme y con un tamaño menor que el material A, aun así, su rango de tamaños es muy amplio. Por otro lado, el material A no es tan uniforme y tiene el mayor volumen comprendido entre un tamaño de partícula de entre 2 μm y 20 μm.

4.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLTURACIÓN

Se realizaron diferentes pruebas incrementando el tiempo de molienda sin cambiar ninguno de los otros parámetros y se observó la evolución del tamaño y morfología de las partículas.

SLURRY 48 μm (A)

Experimento A1

Tiempo de molienda: 6 horas (Experimento A1).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	30	6

Tabla 2. Condiciones experimento A1.

A continuación, se muestra la distribución del volumen diferencial del experimento A1 superponiendo las tres repeticiones que hace el analizador con el análisis del material base.

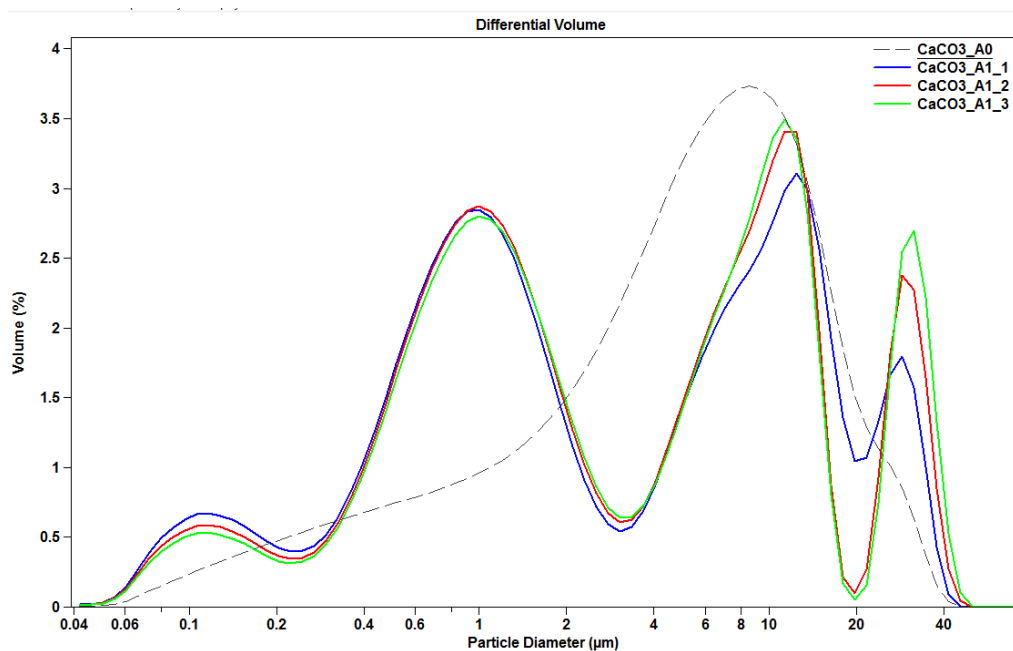


Figura 46. Distribución del volumen diferencial A1.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A1_1	2,580	2,170	33,66
A1_2	2,680	2,310	32,20
A1_3	2,880	2,710	30,68
A1 promedio	2,713	2,397	32,18

Tabla 3. Resultados del experimento A1

Los resultados obtenidos nos indican que aproximadamente el tamaño de las partículas se ha reducido a la mitad. Se puede ver en la figura 46 como un pico de volumen se ha desplazado hacia la izquierda, esto significa que se ha reducido el tamaño. También aparece un pico a la derecha lo que nos da a entender que las partículas han crecido de tamaño. Esto puede explicarse suponiendo que las partículas se han aglomerado formando granos mayores. Para comprobarlo se realizó un análisis en el microscopio electrónico pero los resultados no fueron concluyentes debido a la mala calidad de las imágenes obtenidas.

Experimento A2

Tiempo de molienda 10 horas (experimento A2).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	46	10

Tabla 4. Condiciones experimento A2.

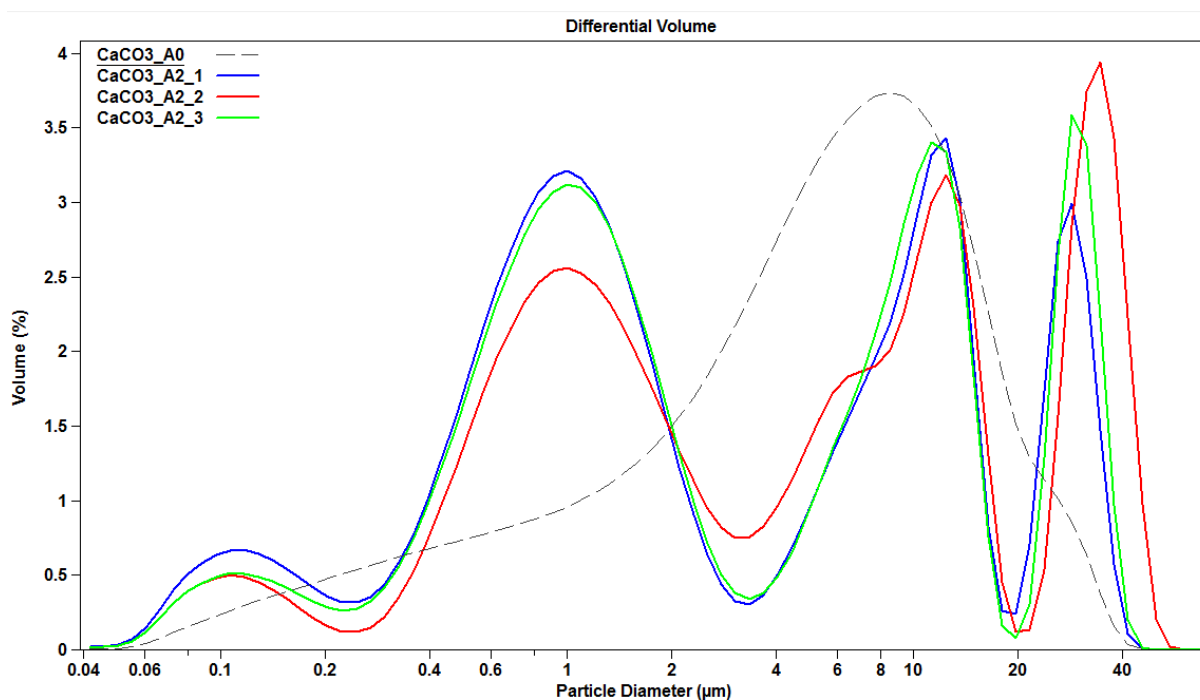


Figura 47. Distribución del volumen diferencial A2.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A2_1	2,530	1,750	35,11
A2_2	3,760	4,680	26,49
A2_3	2,860	2,040	32,28
A2 promedio	3,050	2,823	31,29

Tabla 5. Resultados del experimento A2

Los resultados de este experimento son muy similares a los del A1, incluso peores. Vuelven a aparecer tamaños de partículas mayores a los del material inicial lo que nos vuelve a llevar a la misma suposición de que las partículas se están aglomerando. También se empezó a sospechar que el aumento del tiempo de molienda no es la solución adecuada para conseguir el objetivo. No se observan partículas muy grandes, aunque la imagen solo permite observar un campo muy pequeño.

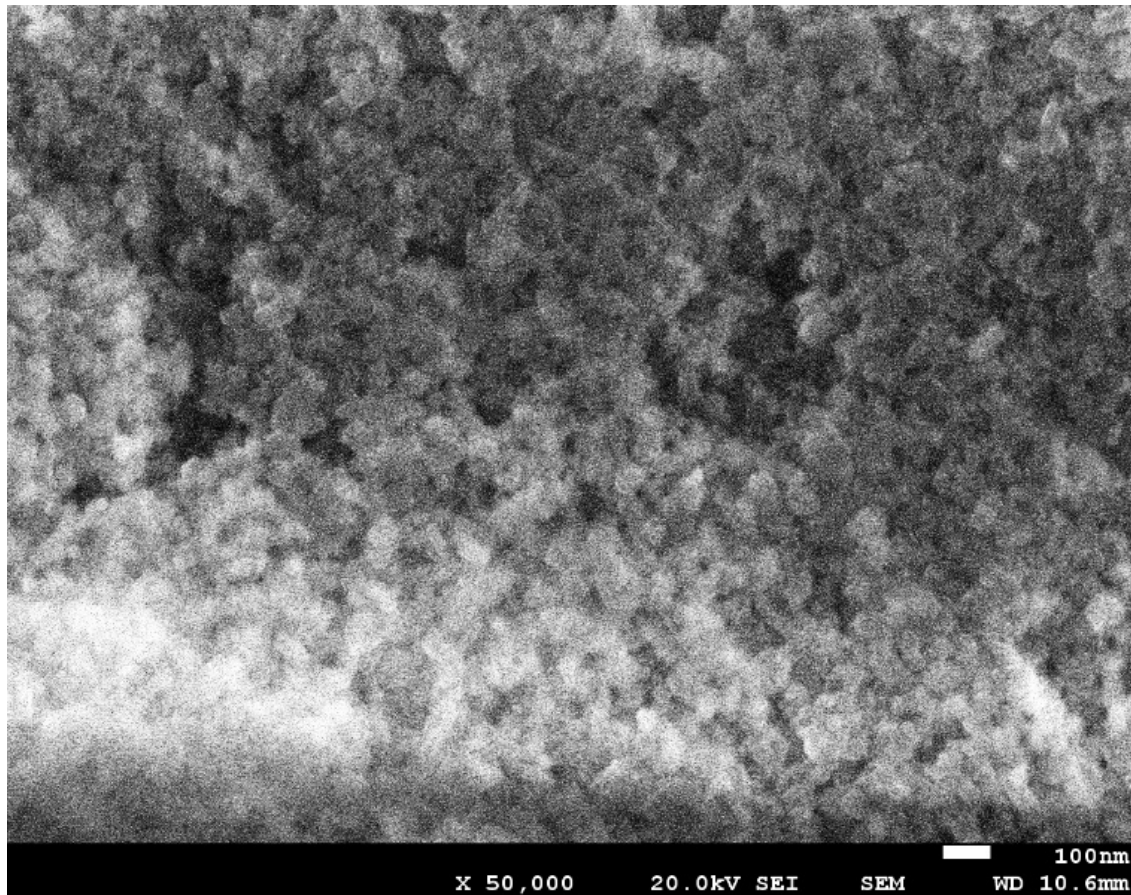


Figura 48. Imagen del SEM de la muestra A2.

El análisis realizado con el microscopio electrónico no nos da una solución a la teoría de que las partículas se están aglomerando. En la figura 48 se ven las partículas del experimento A2 con un aumento de x 50.000. El tamaño de partícula parece realmente pequeño, alrededor o ligeramente por debajo de 100 nm, pero la impresión que da es que las partículas están aglomeradas. Este último punto, sin embargo, se puede deber al efecto de secado de la solución.

Experimento A3

Tiempo de molienda 15 horas (Experimento A3)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	28	15

Tabla 6. Condiciones experimento A3.

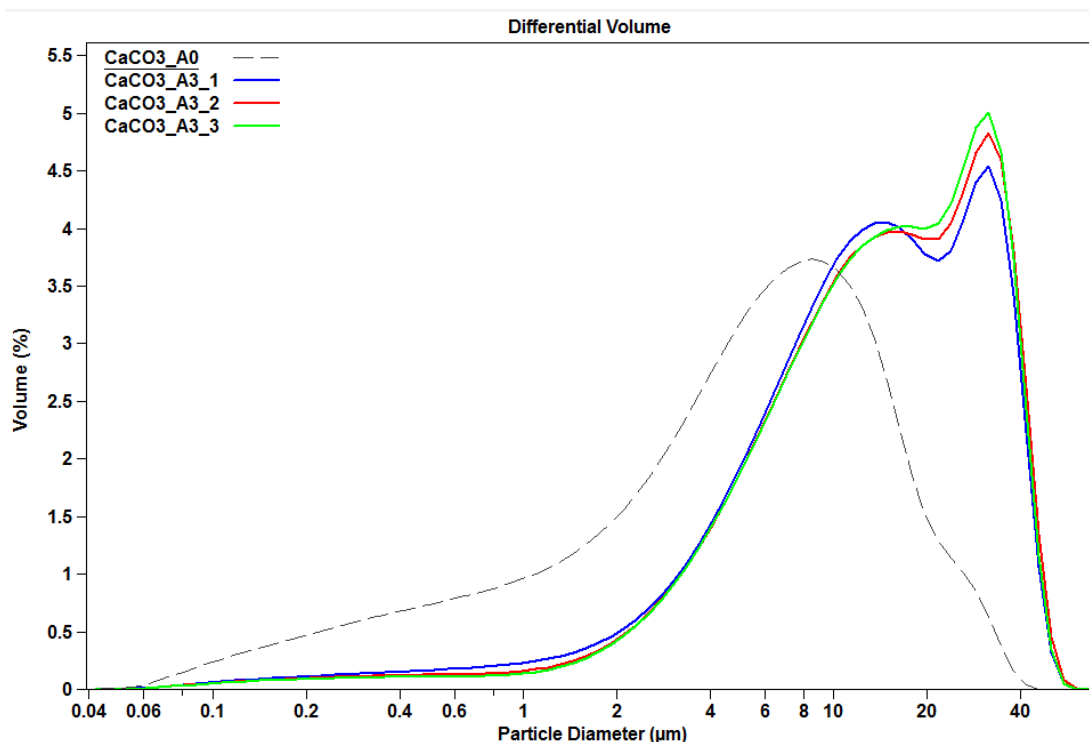


Figura 49. Distribución del volumen diferencial A3.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio Ø	Mediana Ø	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A3_1	11,300	13,500	3,79
A3_2	12,100	14,400	2,80
A3_3	12,300	14,600	2,50
A3 promedio	11,900	14,170	3,04

Tabla 7. Resultados del experimento A3

Los resultados del experimento A3 muestran un aumento del tamaño de partícula considerable. La mayor parte del volumen de la muestra está por encima de los 8 μm. Antes de realizar el análisis del experimento A3 en el microscopio electrónico vale la pena comprobar los resultados en número de partículas.

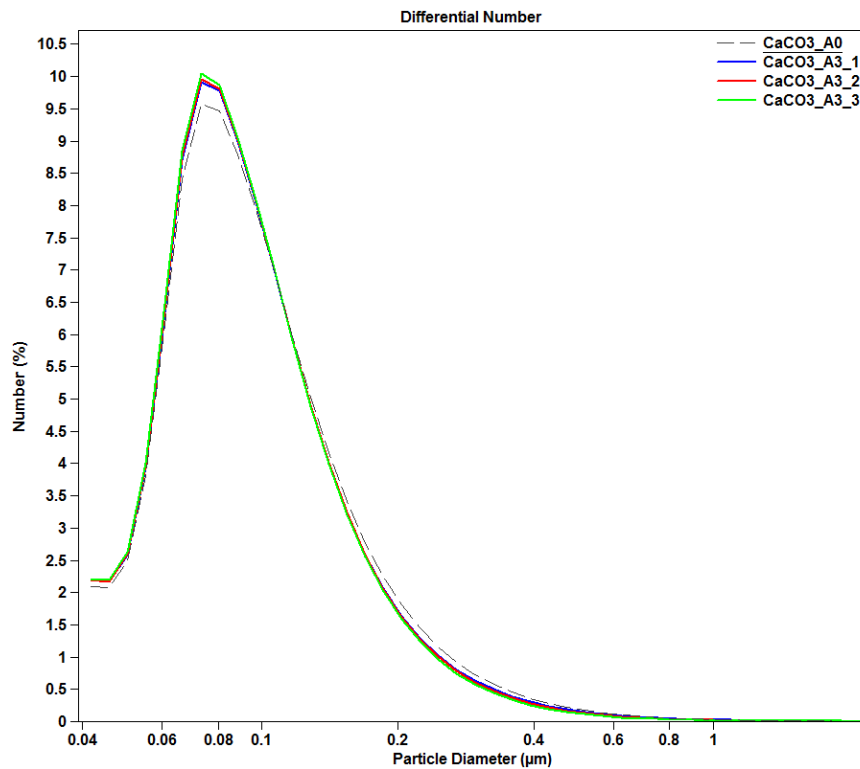


Figura 50. Distribución del tamaño de partículas en función del número de partículas A3.

En la figura 50 se muestra la distribución del tamaño de partículas en función del número de partículas del experimento A3 y se puede deducir que la mayoría de las partículas tienen un tamaño inferior al micrómetro, aproximadamente un 99%

Para comprobar el motivo de este aumento se analiza la muestra en el microscopio electrónico.

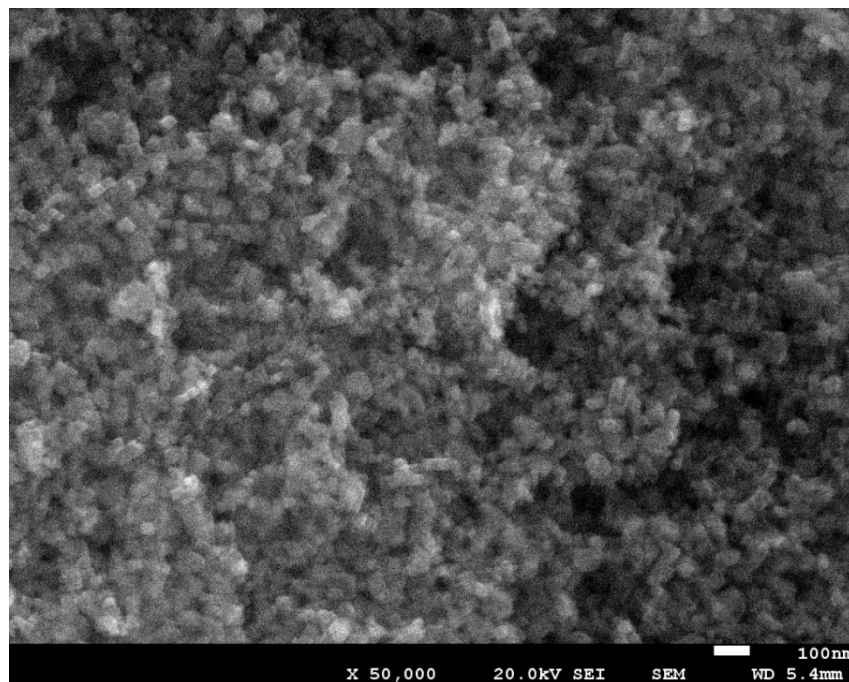


Figura 51. Imagen aumentada x 50.000 del experimento A3.



Figura 52. Imagen aumentada x 500 del experimento A3.

En la figura 51 se pueden ver las partículas de CaCO_3 con un tamaño inferior a los 100 nm y en la figura 52 se pueden ver unas partículas relativamente grandes de unos 30 μm . Esto tiene coherencia con lo que se muestra en las figuras 49 y 50 donde se puede ver que existe un gran número de partículas con un tamaño inferior a 100 nm y también unas partículas de mayor tamaño que representan la mayor parte del volumen de la muestra.

Experimento A4

Tiempo de molienda 20 horas (Experimento A4)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	28	20

Tabla 8. Condiciones experimento A4.

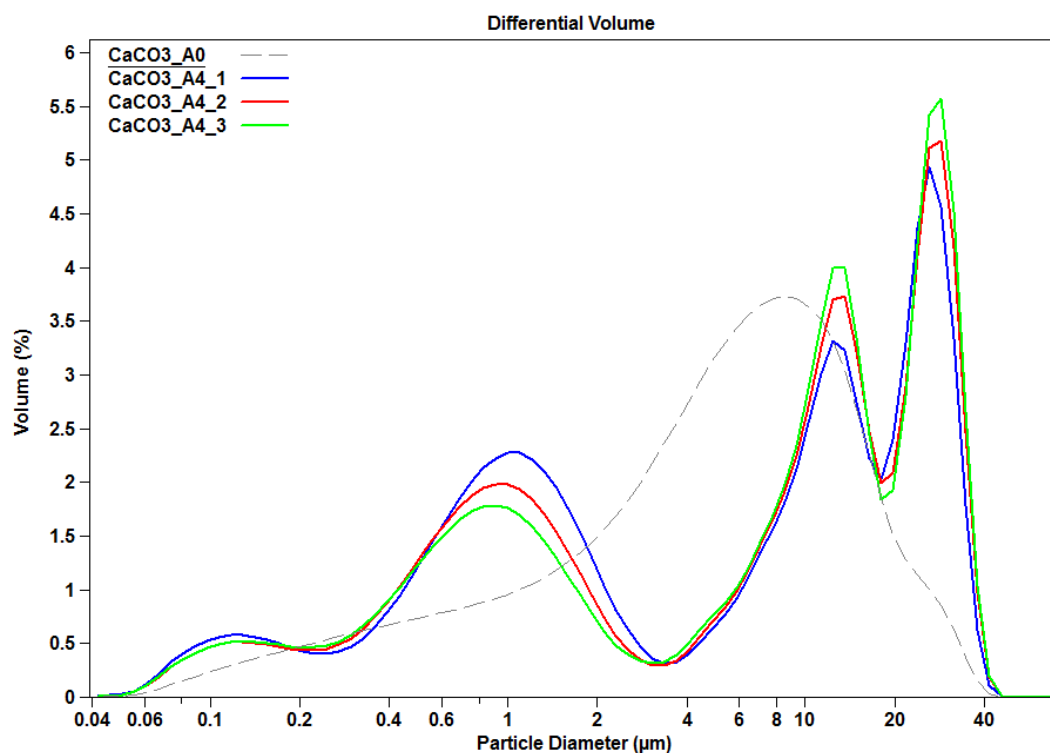


Figura 53. Distribución de volumen diferencial A4.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio Ø	Mediana Ø	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A4_1	4,000	7,450	27,14
A4_2	4,520	9,160	26,24
A4_3	4,820	9,940	25,40
A4 promedio	4,447	8,850	26,26

Tabla 9. Resultados del experimento A4

Los resultados son similares a los del experimento A3. Aparecen dos picos a la derecha de la curva inicial lo que indica un aumento de tamaño, pero esta vez aparece también una concentración de volumen en la zona de una micra.

Hay que tener en cuenta que tanto el experimento A3 como el experimento A4 se realizaron antes de semana santa y no se analizaron hasta dos semanas después. Esto implica que estuvieron en reposo dos semanas en las que la solución pudo sedimentar y formar grumos.

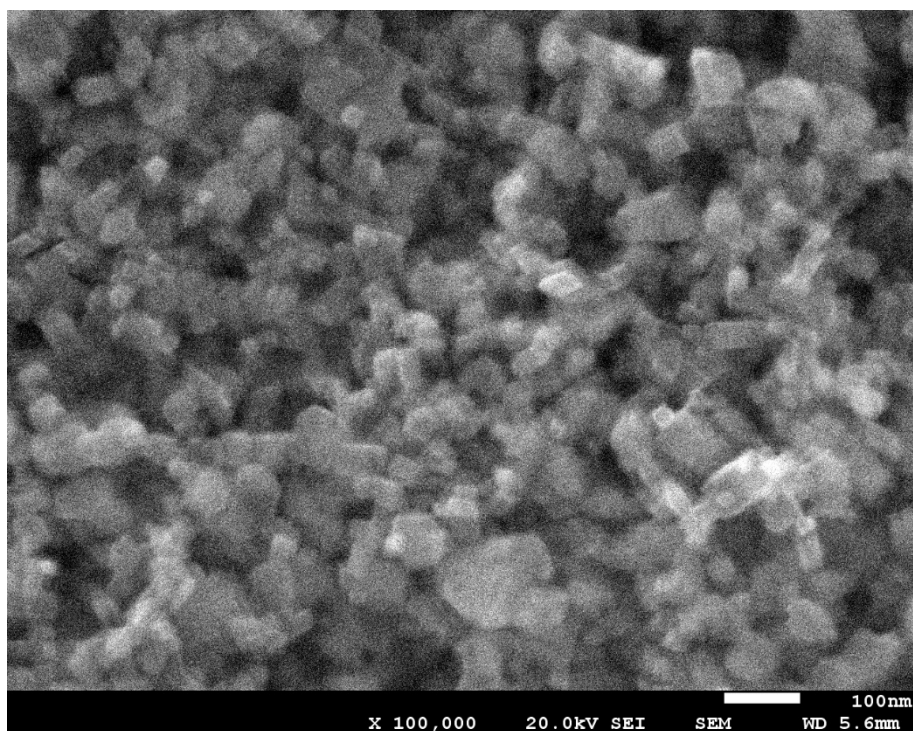


Figura 54. Imagen aumentada x 100.000 del experimento A4.

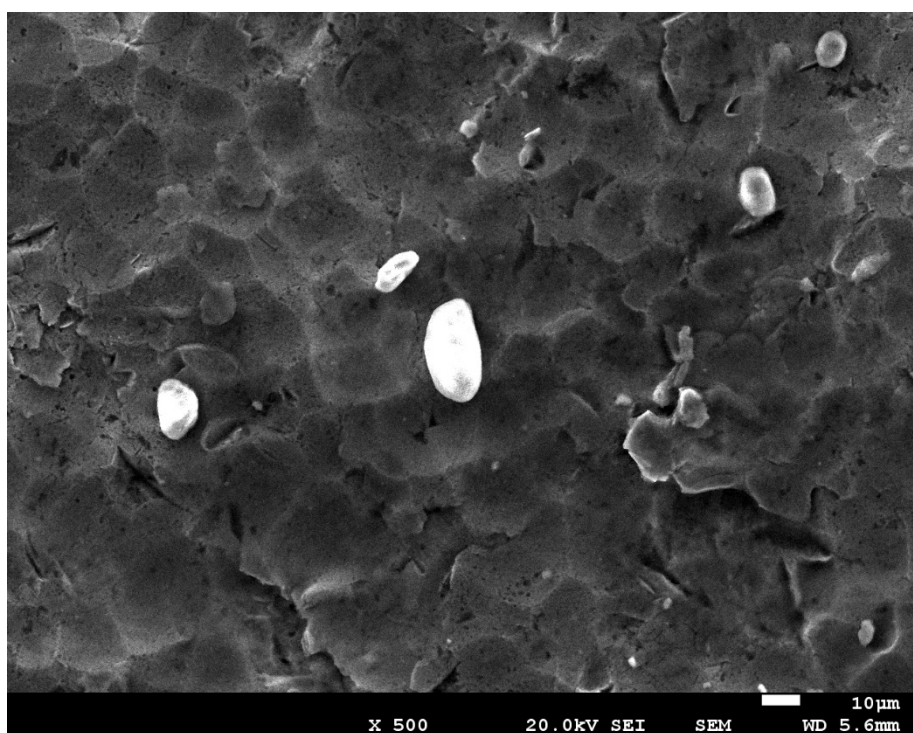


Figura 55. Imagen aumentada x 500 del experimento A4.

Como pasaba en el experimento A3 en las figuras 54 y 55 se muestra los dos tipos de partículas que aparecen en la muestra. Las partículas por debajo de 100 nm y las partículas más grandes que ocupan la mayor parte del volumen.

En resumen, para el material A, que es el que tiene un tamaño medio mayor, parece que a tiempos cortos hay una mejora del tamaño medio, pero a tiempos mayores la distribución de

tamaños empeora, ya que en solución aparece una señal importante de partículas grandes. El efecto, en realidad, no es tan negativo porque en la distribución de tamaños por número de partículas aparecen un gran número de partículas por debajo de 1 μm . Para finalizar, las imágenes SEM muestran como realmente el tamaño de las partículas es muy pequeño, alrededor de 100-200 nm. Las partículas grandes, entonces, podrían estar formadas por agregados de moléculas más pequeñas. Esto significaría la necesidad de introducir un agente controlador o dispersante para evitar esta aglomeración.

MATERIAL MICRONIZADO (B)

Tiempo de molturación 6 horas (Experimento B1)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	30	6

Tabla 10. Condiciones experimento B1.

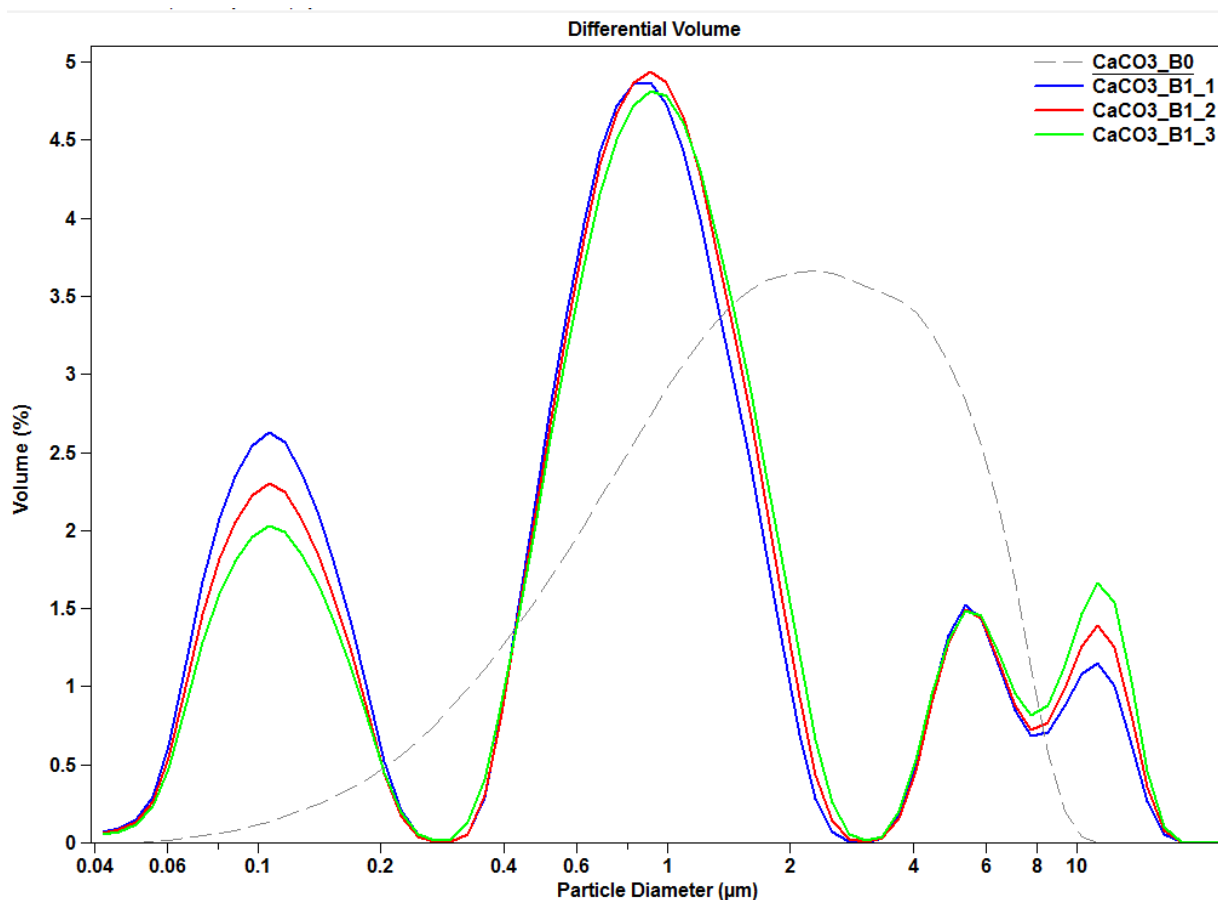


Figura 56. Distribución de volumen diferencial B1.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio \emptyset	Mediana \emptyset	< 1 μm
	μm	μm	%
B0	1,649	1,816	30,13
B1_1	0,704	0,797	64,09
B1_2	0,789	0,857	64,12
B1_3	0,878	0,911	57,22
B1 promedio	0,790	0,855	61,81

Tabla 11. Resultados del experimento B1

Los resultados obtenidos en este experimento son bastante mejores que los obtenidos hasta este punto con el material A. En la figura 56 se puede ver como las tres repeticiones del análisis dan un resultado muy similar entre ellas. La mayor parte del volumen de la muestra se encuentra por debajo de 1 μm , el 61,81 %. Aunque siguen apareciendo formaciones de volumen mayor al inicial.

Experimento B2

Tiempo de molturación 10 horas (Experimento B2)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	45	10

Tabla 12. Condiciones experimento B2.

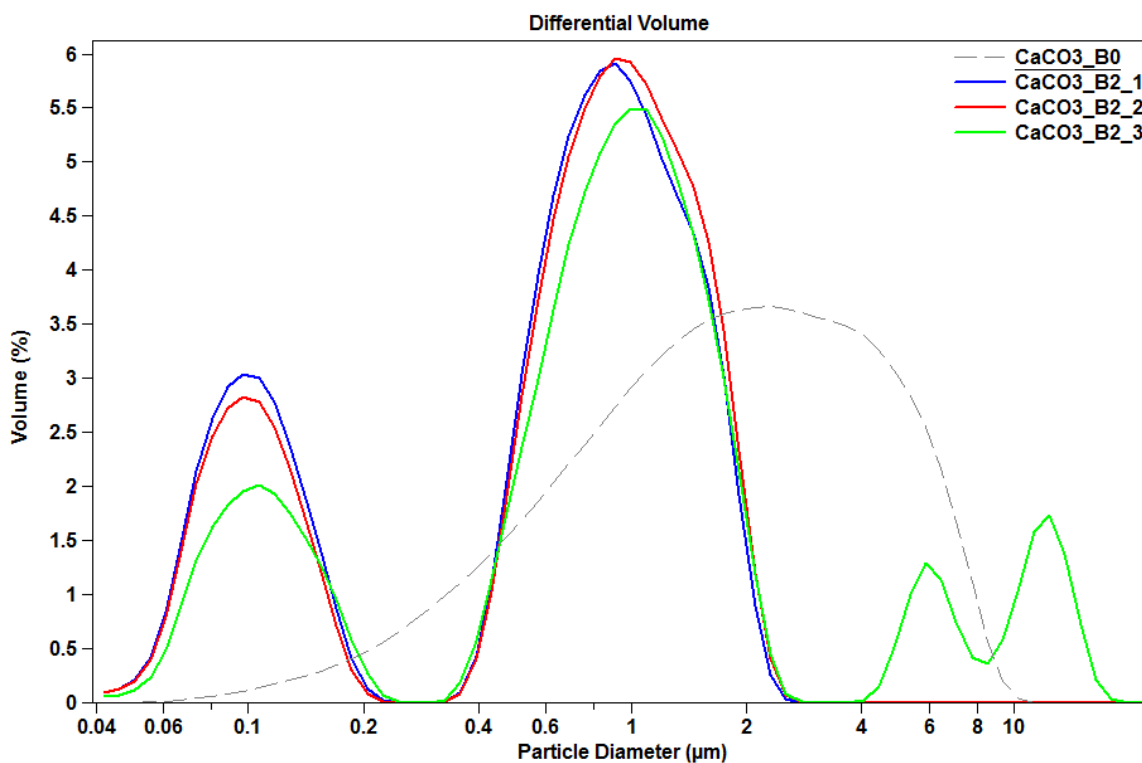


Figura 57. Distribución de volumen diferencial B2.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio \emptyset	Mediana \emptyset	< 1 μm
	μm	μm	%
B0	1,649	1,816	30,13
B2_1	0,515	0,753	70,54
B2_2	0,553	0,797	67,27
B2_3	0,853	0,937	56,56
B2 promedio	0,640	0,829	64,79

Tabla 13. Resultados del experimento B2

Se puede apreciar una pequeña mejoría en los resultados con respecto al experimento B1. Los picos de volumen que se ven a partir de las 4 micras solo aparecen en una de las repeticiones del análisis. Esto es porque la muestra es una suspensión y unas veces son detectadas unas partículas y otras veces otras.

Experimento B3

Tiempo de molturación 15 horas (Experimento B3).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	28	15

Tabla 14. Condiciones experimento B3.

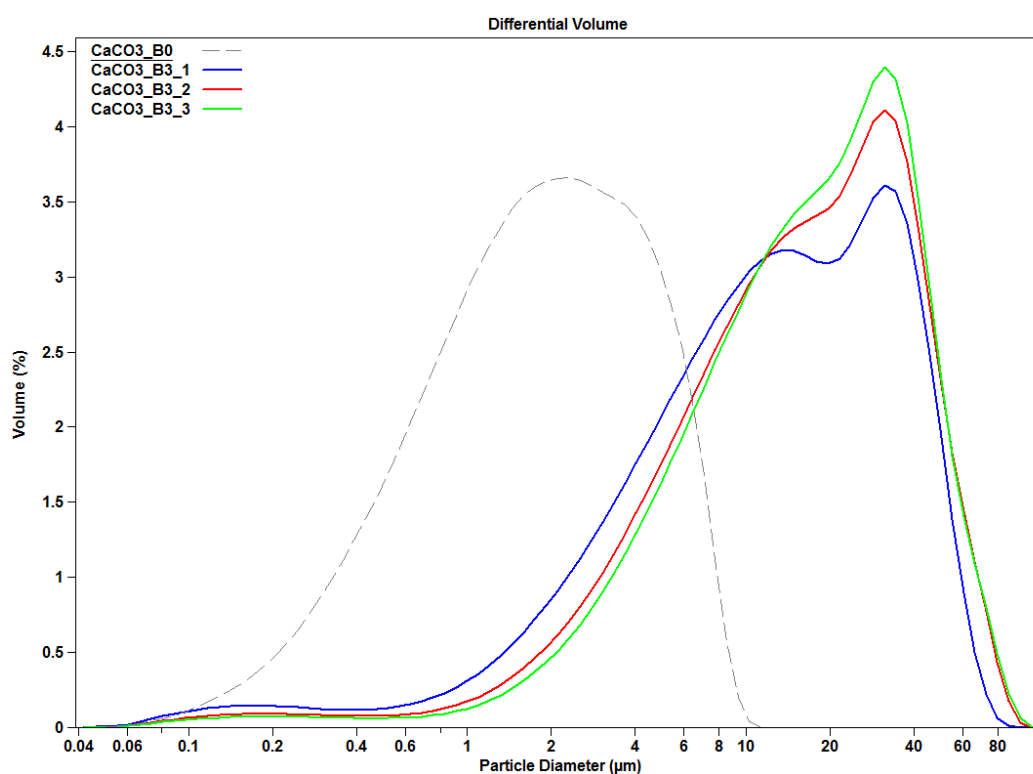


Figura 58. Distribución del volumen diferencial B3.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio \emptyset	Mediana \emptyset	< 1 μm
	μm	μm	%
B0	1,649	1,816	30,13
B3_1	10,700	13,000	3,95
B3_2	13,600	16,300	2,56
B3_3	14,700	17,500	1,89
B3 promedio	13,000	15,600	2,80

Tabla 15. Resultados del experimento B3

Los resultados de este experimento parecen ilógicos en un principio. Se observa un aumento considerable del tamaño de las partículas algo que no debería ocurrir ya que el tiempo de molturación es mayor que el del experimento B2. Este experimento fue realizado y analizado junto al A3, A4 y B4 por lo tanto también tuvo un tiempo de reposo de 2 semanas antes de realizar el análisis.

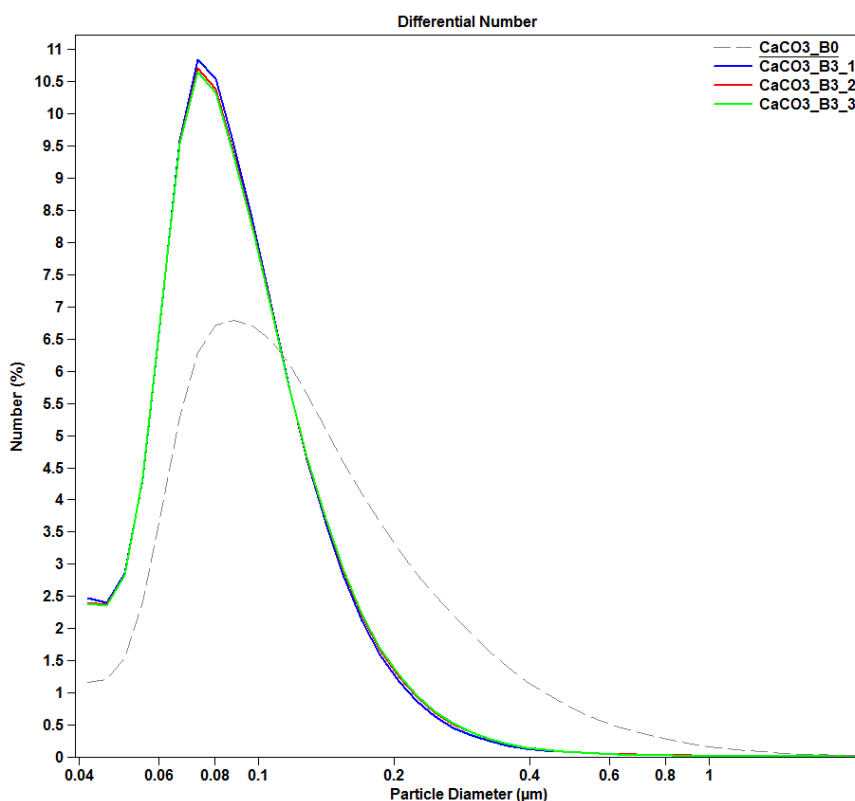


Figura 59. Distribución del tamaño de partículas en función del número de partículas de B3.

Como se observa en la figura 59 la mayoría de las partículas están por debajo de 1 μm , concretamente un 99,92%.

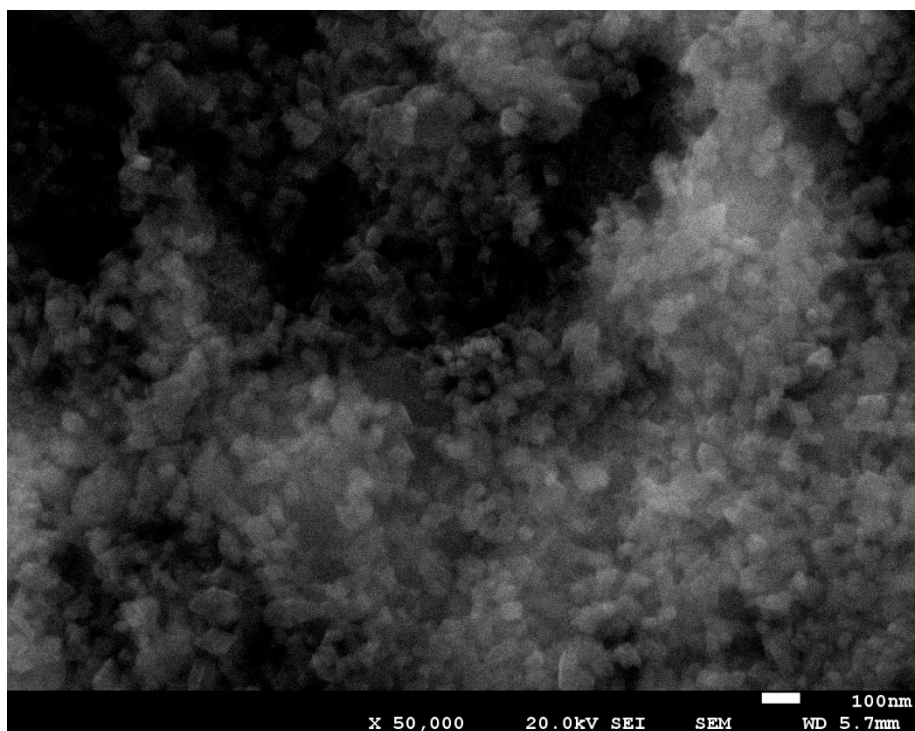


Figura 60. Imagen aumentada x 50.000 del experimento B3.

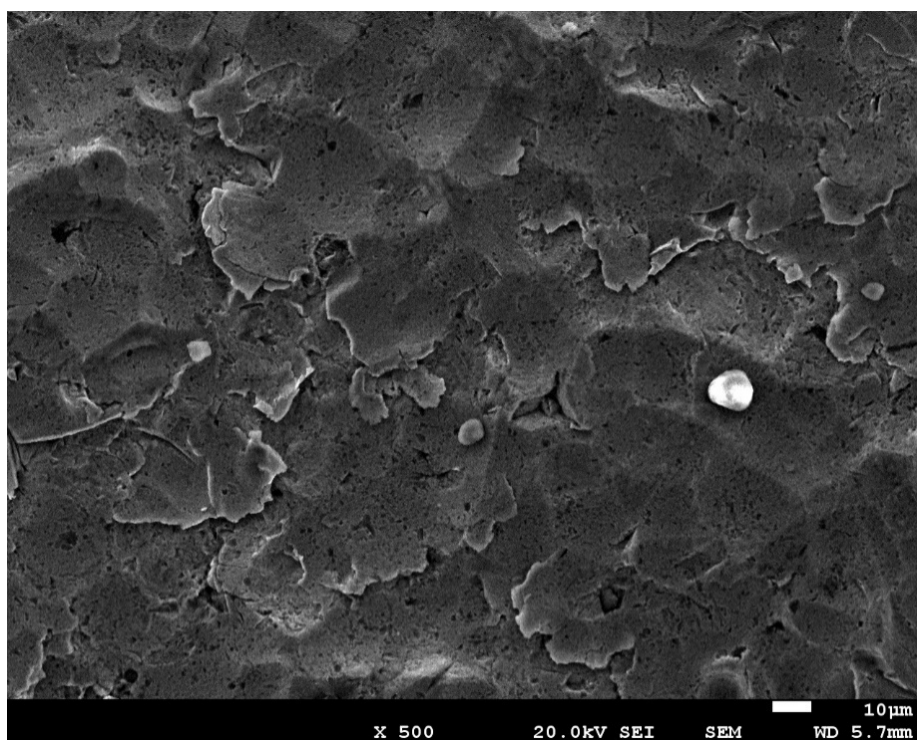


Figura 61. Imagen aumentada x 500 del experimento B3.

En las figuras 60 y 61 se puede observar como existe una gran cantidad de partículas de tamaño inferior a 100 nm y alguna partícula de unos 10 µm que altera el resultado del análisis.

Experimento B4

Tiempo de molturación 20 horas (Experimento B4).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
5	100	0	28	20

Tabla 16. Condiciones experimento B4.

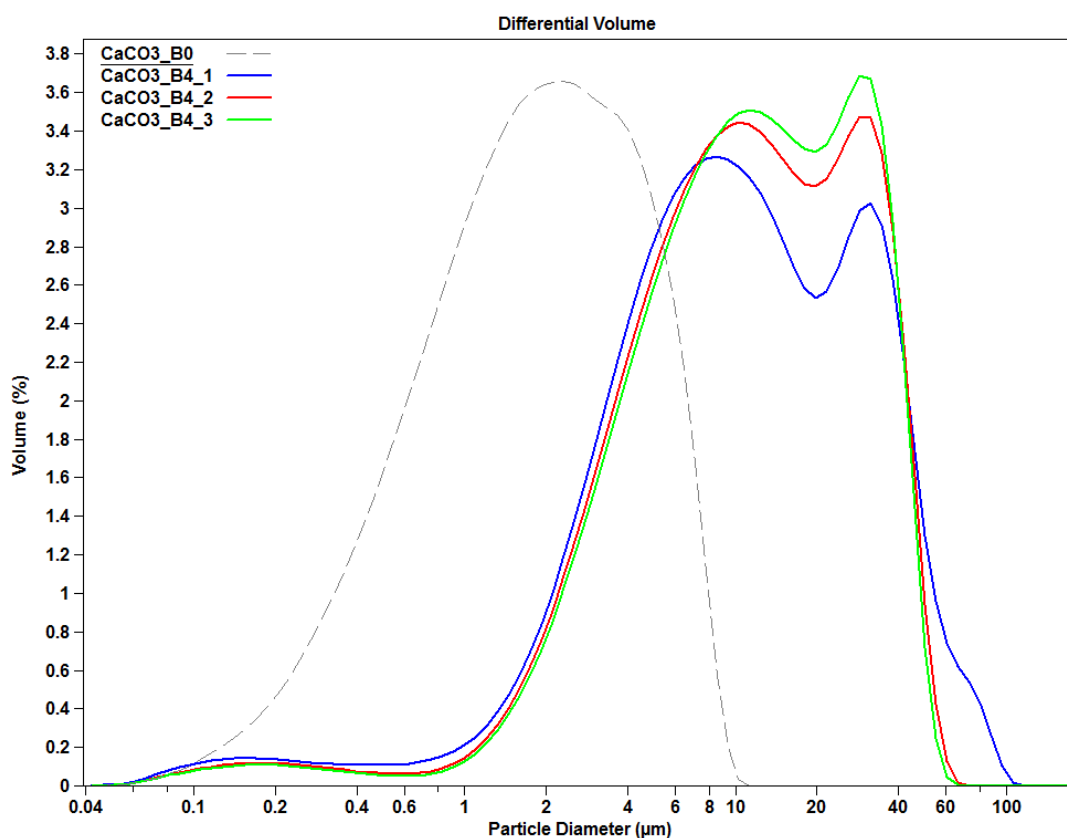


Figura 62. Distribución del volumen diferencial B4

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
B0	1,649	1,816	30,13
B4_1	9,620	10,300	3,71
B4_2	10,000	11,100	2,68
B4_3	10,300	11,600	2,41
B4 promedio	9,973	11,000	2,93

Tabla 17. Resultados del experimento B4

La explicación de estos resultados es la misma que para el experimento B3 por lo que se mostraran los mismos análisis que en el experimento B3 para demostrarlo.

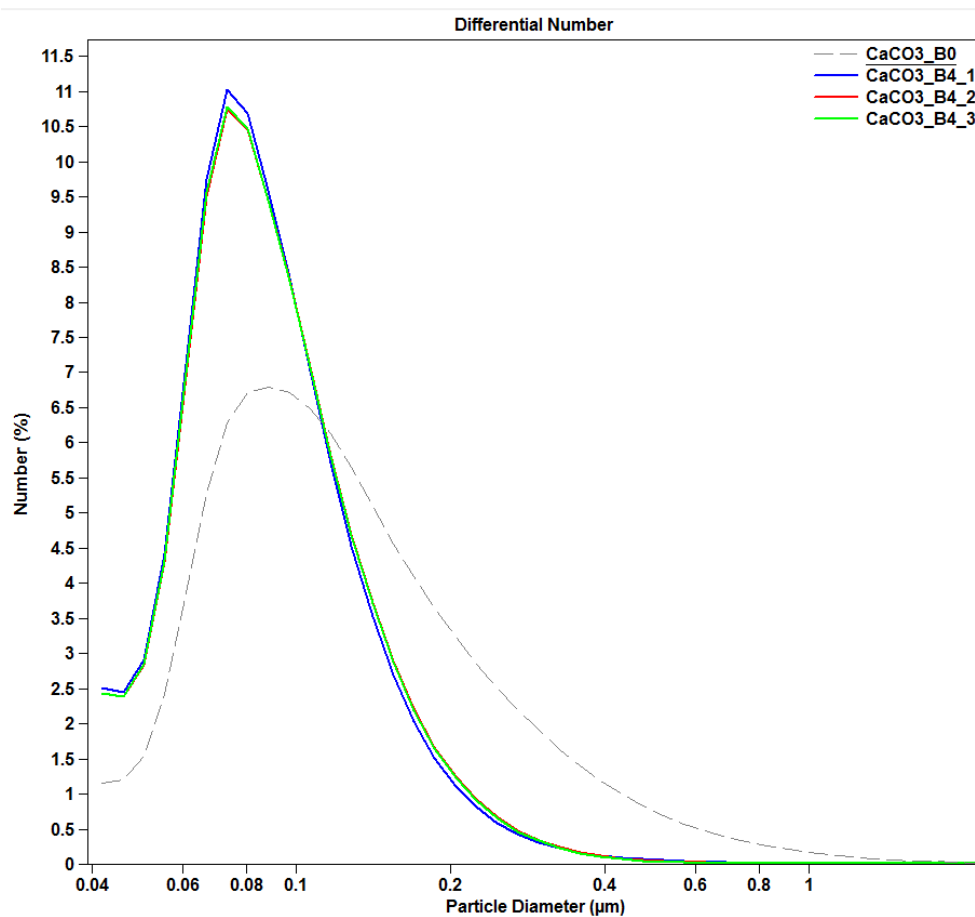


Figura 63. Distribución del tamaño de partículas en función del número de partículas de B4.

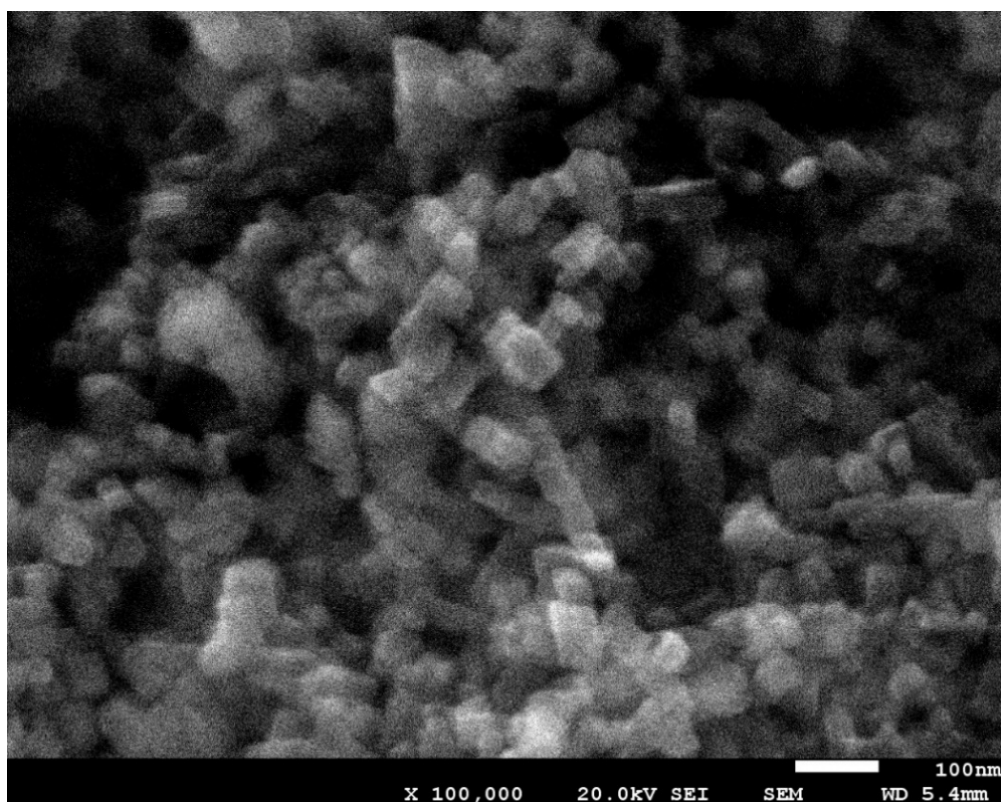


Figura 64. Imagen aumentada x 100.000 del experimento B4.

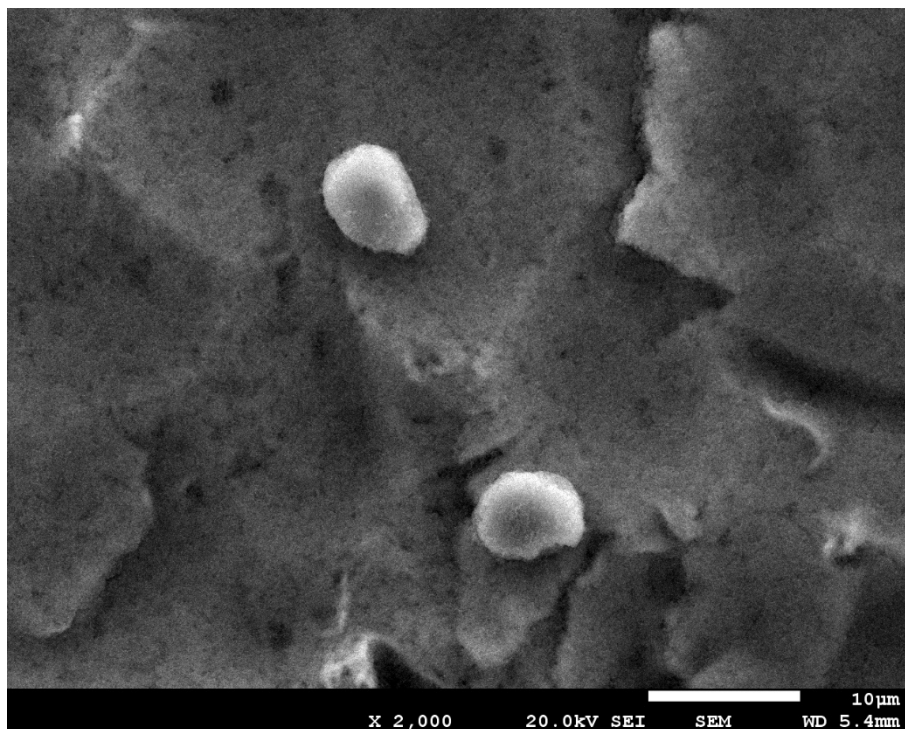


Figura 65. Imagen aumentada x 2.000 del experimento B4.

En resumen, para el material micronizado la evolución del tamaño de partícula sigue un patrón muy similar al slurry 48 μm en el que las partículas reducen su tamaño en moliendas de tiempos cortos y parecen aumentar para largos tiempos de molienda. Este efecto solo se da en un porcentaje reducido del número de partículas, como se puede ver en las figuras 59 y 63, donde se muestra que aproximadamente un 99% de las partículas tiene un tamaño inferior a un micrómetro.

4.2.1 Comparación de resultados

Difracción láser			
Experimento	Tamaño promedio \emptyset	Mediana \emptyset	< 1 μm
	μm	μm	%
Material inicial A0	4,041	5,479	16,17
6 horas (A1)	2,713	2,397	32,18
10 horas (A2)	3,050	2,823	31,29
15 horas (A3)	11,900	14,170	3,04
20 horas (A4)	4,447	8,850	26,26
Material inicial B0	1,649	1,816	30,13
6 horas (B1)	0,790	0,855	61,81
10 horas (B2)	0,640	0,829	64,79
15 horas (B3)	13,000	15,600	2,80
20 horas (B4)	9,973	11,000	2,93

Tabla 18.

Observando la tabla 19 y los resultados obtenidos hasta este punto del trabajo se puede llegar a la conclusión de que aumentar el tiempo de molturación no es suficiente para conseguir un producto en el que más del 80% de sus partículas estén en la escala nanométrica. Los resultados de los experimentos A3, A4, B3 y B4 en los que transcurrieron dos semanas entre la realización del experimento y su análisis nos indican que dejar reposar el CaCO_3 molido comporta malas consecuencias como es la aglomeración de partículas.

Por lo tanto, a partir de este punto se decide empezar a utilizar un dispersante para evitar dichas aglomeraciones y se ira variando la proporción de este dispersante hasta conseguir el objetivo planteado.

4.4 INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE DISPERSANTE (POLIACRILATO DE SODIO)

Antes de realizar los experimentos con dispersante se decidió repetir los experimentos A1 y B1 utilizando menos material a moler para variar la proporción bolas de molienda/material ya que la cantidad bolas de molienda disponible en esas fechas era reducida.

Experimento A1'

3 gramos de carbonato cálcico, 28 gramos de bolas y 6 horas de duración (Experimento A1).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0	28	6

Tabla 19. Condiciones experimento A1'.

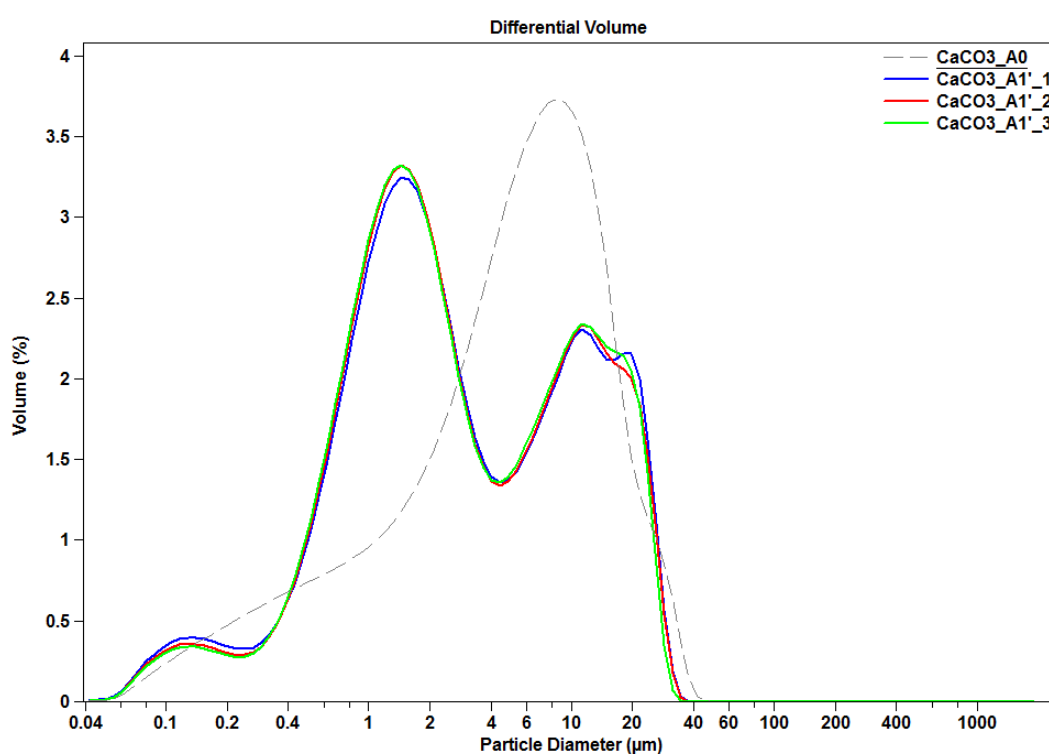


Figura 66. Distribución del volumen diferencial A1'.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio Ø	Mediana Ø	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A1'_1	2,710	2,330	23,81
A1'_2	2,700	2,290	23,87
A1'_3	2,680	2,270	24,05
A1' promedio	2,697	2,297	23,91

Tabla 20. Resultados del experimento A1'.

Experimento B1'

3 gramos de carbonato cálcico, 28 gramos de bolas y 6 horas de duración (Experimento B1).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0	28	6

Tabla 21. Condiciones experimento B1'.

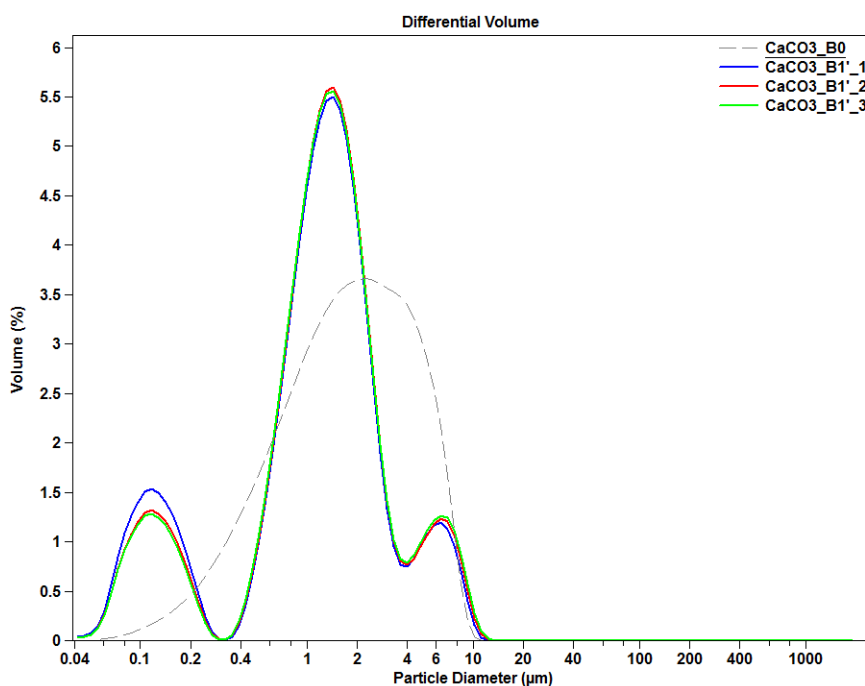


Figura 67. Distribución del volumen diferencial B1'.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
B1'_1	1,030	1,270	39,59
B1'_2	1,100	1,300	37,79
B1'_3	1,120	1,310	37,51
B1 promedio	1,083	1,293	38,30

Tabla 22. Resultados del experimento A1'.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en los experimentos originales (A1 y B1) se puede ver cómo han mejorado bastante tan solo con reducir la cantidad de material a moler. Esto se nos indica que variando la proporción bolas de molienda/material se pueden mejorar los resultados obtenidos y optimizar la molienda.

SLURRY 48 μm (A)

0,2% dispersante y 6 horas de molienda (Experimento A5).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0,2	28	6

Tabla 23. Condiciones experimento A5.

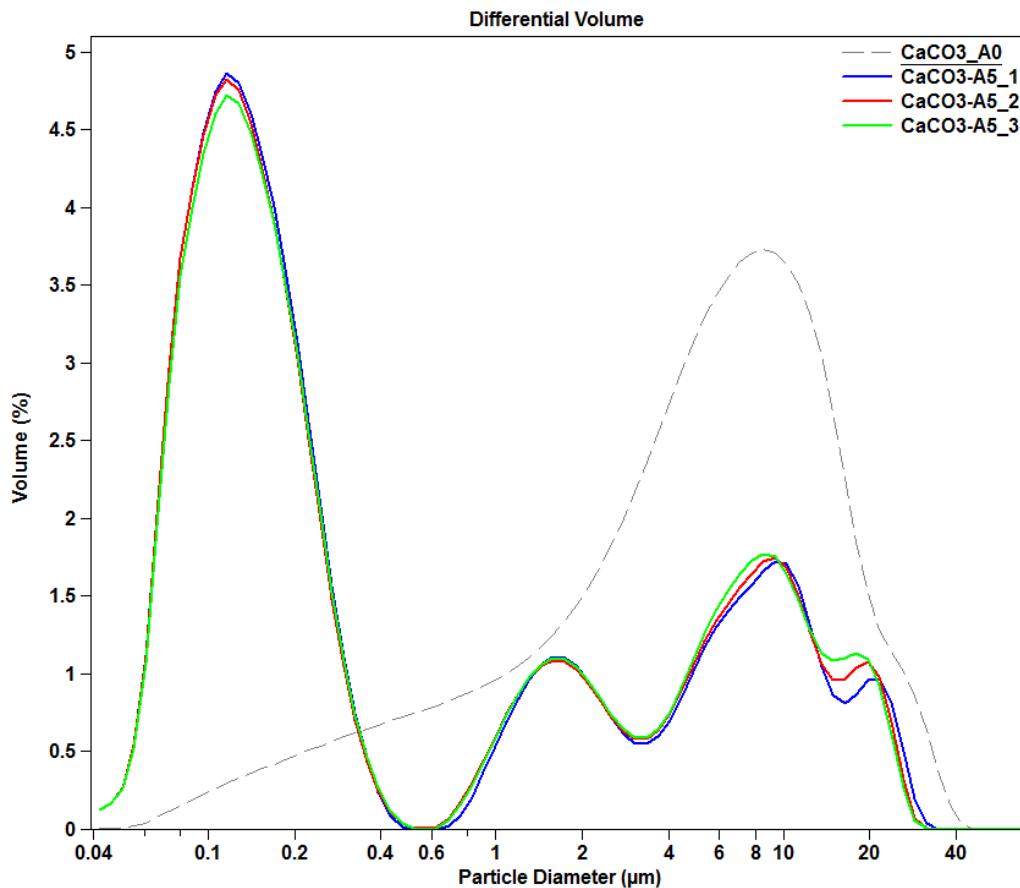


Figura 68. Distribución del volumen diferencial A5.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A5_1	0,528	0,193	63,77
A5_2	0,540	0,195	63,19
A5_3	0,559	0,202	62,41
A5 promedio	0,542	0,197	63,12

Tabla 24. Resultados del experimento A5.

Se puede ver una mejoría notable de los resultados. Un 63,12% del volumen tiene un tamaño inferior a 1 μm y ya no aparecen tamaños de partículas mayores que los del material de partida por lo que se está empezando a evitar la aglomeración.

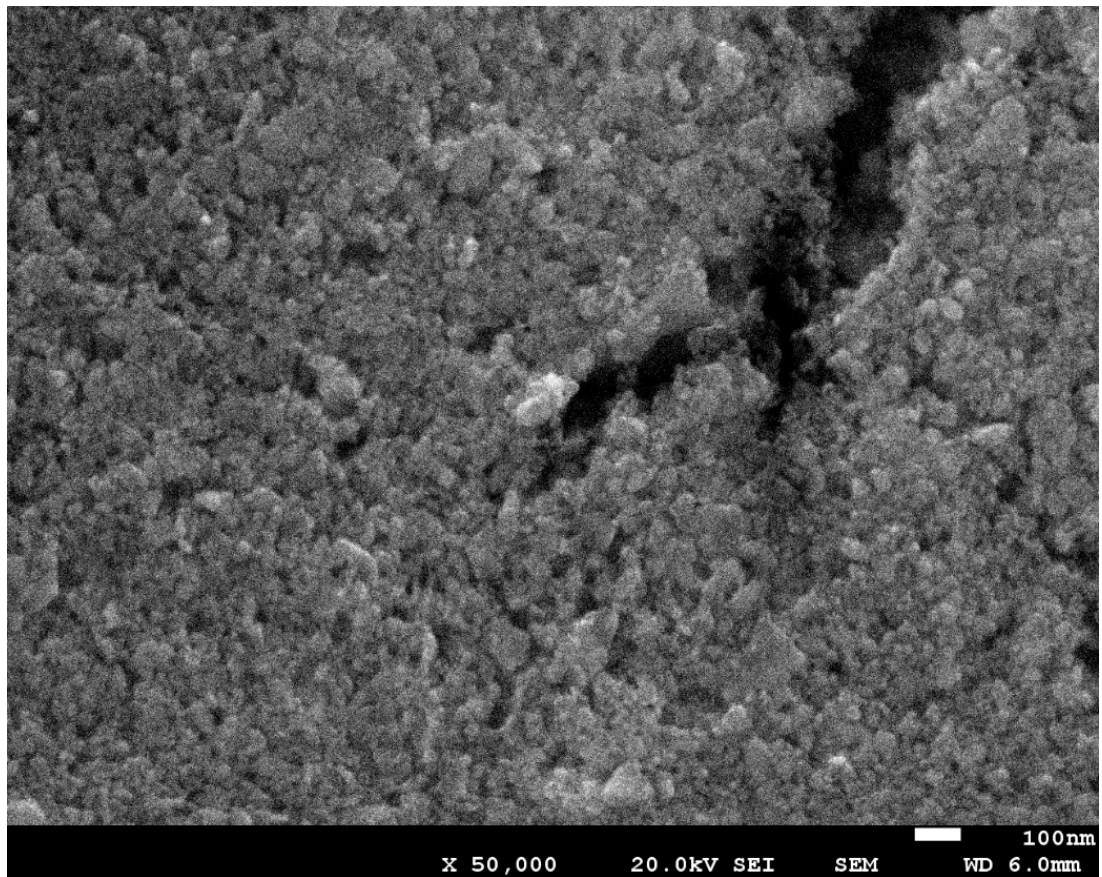


Figura 69. Imagen aumentada x 50.000 del experimento A5.

En la figura 69 se puede ver como el tamaño de las partículas es inferior a los 100 nm con alguna excepción. También se aprecia el uso de dispersante que es el causante de la poca nitidez de la imagen.

Experimento A6

0,5% dispersante y 6 horas de molienda (Experimento A6)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	% en peso.	g.	horas
3	100	0,5	27	6

Tabla 25. Condiciones experimento A6.

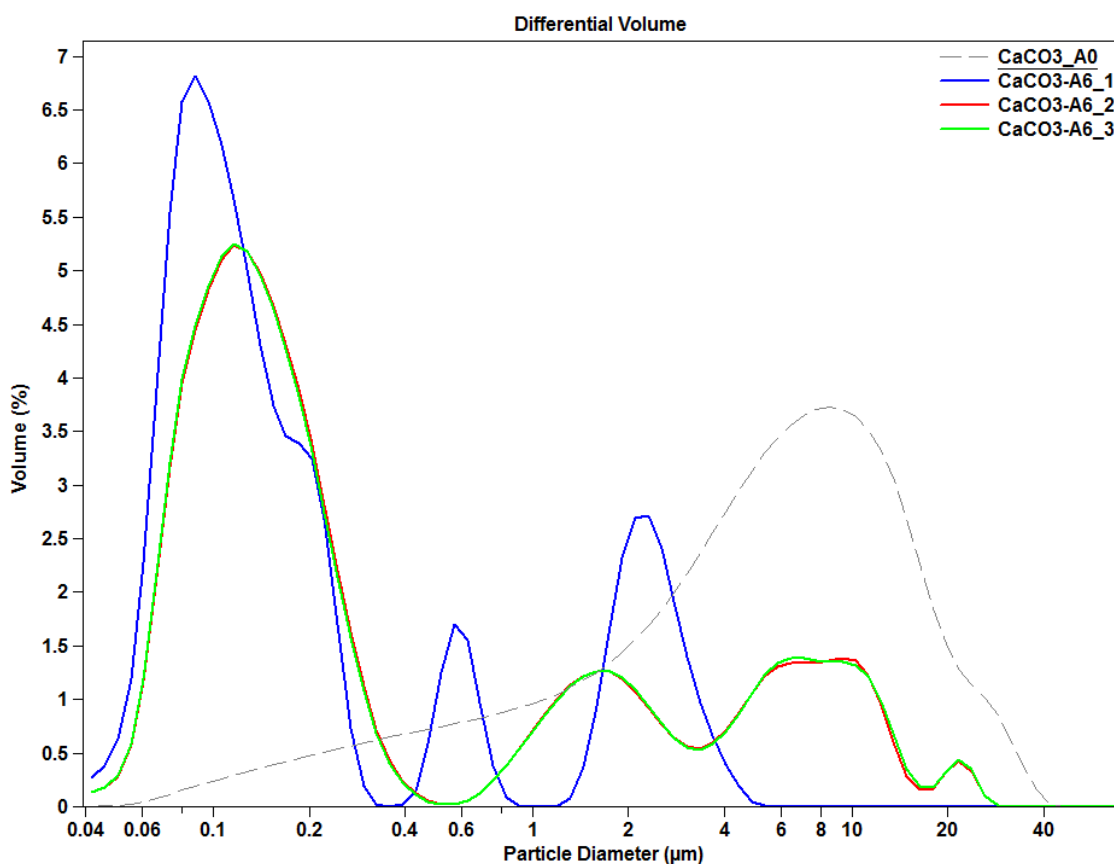


Figura 70. Distribución del volumen diferencial A6.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A6_1	0,221	0,132	81,19
A6_2	0,402	0,177	69,10
A6_3	0,406	0,176	68,78
A6 promedio	0,343	0,162	73,02

Tabla 26. Resultados del experimento A6.

Los resultados de este análisis son mejores que los del A5, alrededor de un 73% del volumen de la muestra tiene un tamaño de partícula inferior a la micra, pero si se observa la figura 70 aparece la repetición CaCO3-A6_1 bastante diferente de las otras dos. Esto se debe a que

seguramente el láser haya detectado alguna partícula de tamaño mayor. Para contrastar el resultado se observa el análisis realizado con el microscopio electrónico.

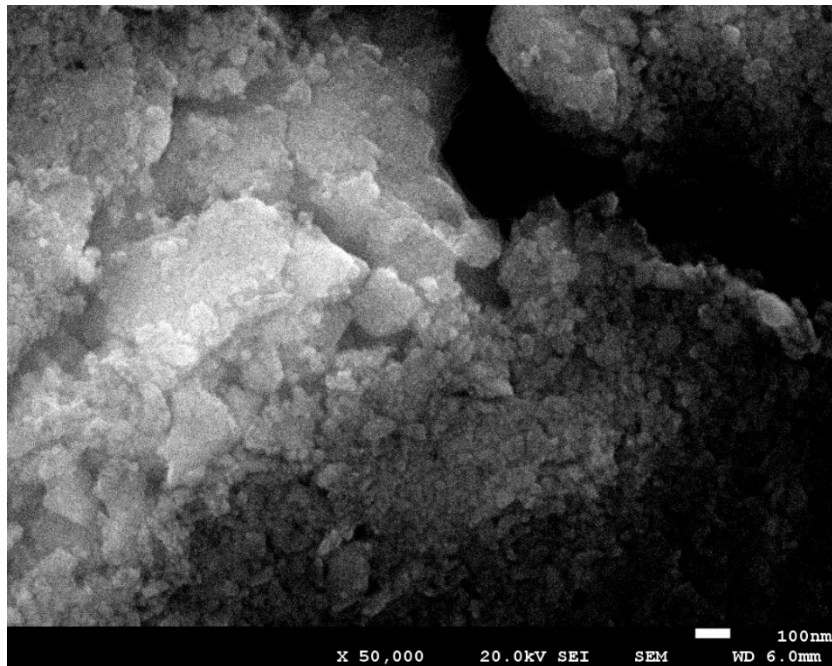


Figura 71. Imagen ampliada x 50.000 del experimento A6.

En la figura 71 se puede ver una zona con partículas de tamaño inferior a los 100 nm y a la izquierda una zona con partículas más grandes y posibles aglomeraciones.

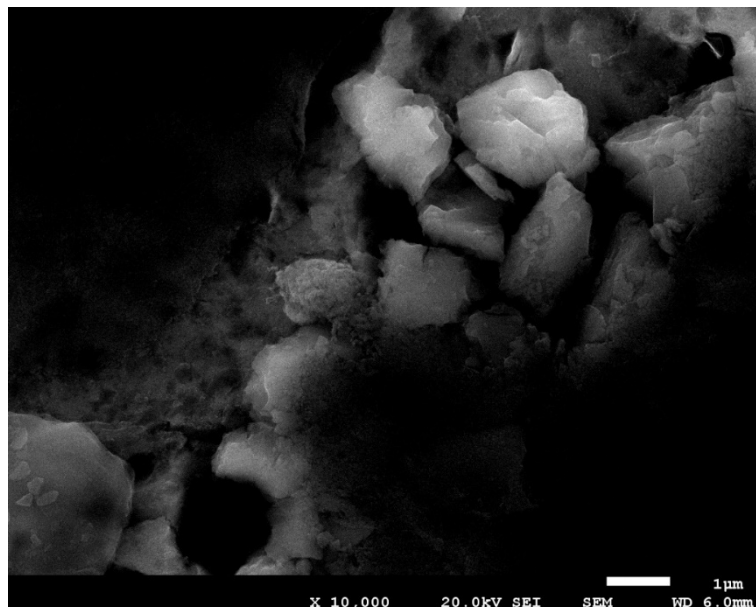


Figura 72. Imagen ampliada x 10.000 del experimento A6.

En la figura 72 se pueden ver partículas de unos 2 μm y mayores. Algunas de ellas parecen ser aglomeraciones de partículas más pequeñas.

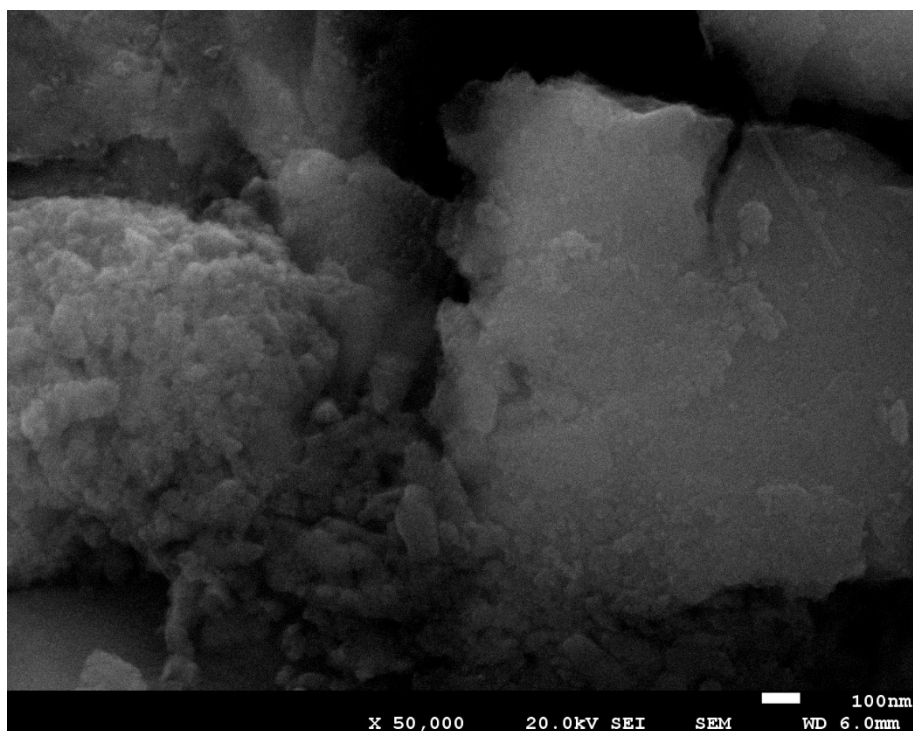


Figura 73. Imagen ampliada x 50.000 del experimento A6.

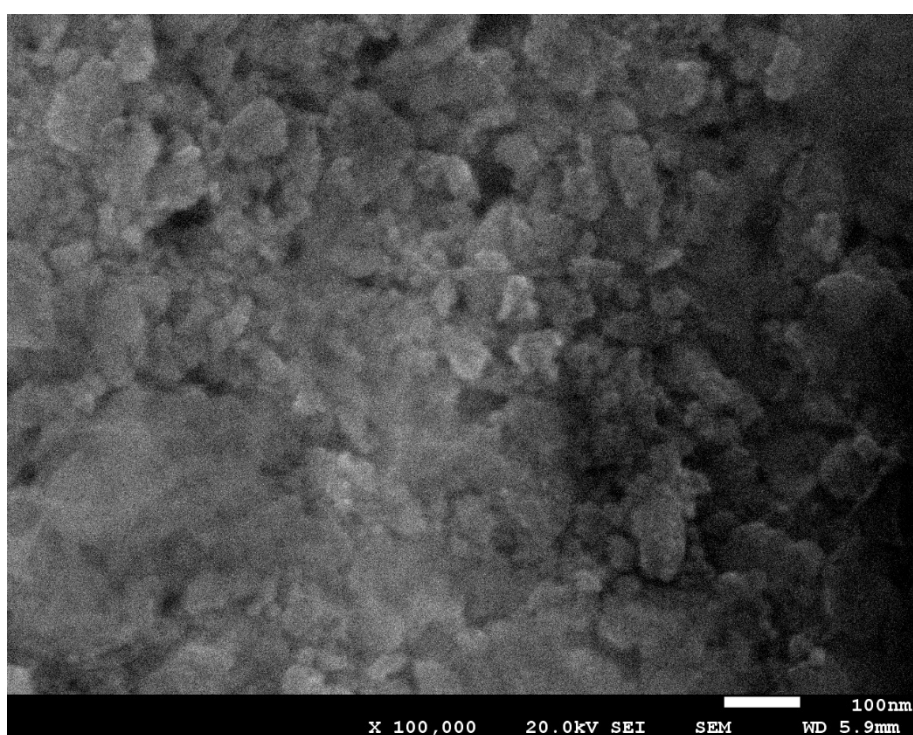


Figura 74. Imagen ampliada x 100.000 del experimento A6.

Las figuras 73 y 74 son ampliaciones de una partícula mayor de la que se sospechaba que podía ser una aglomeración. Este caso en concreto sí que se trata de una aglomeración ya que se puede ver que está formada por partículas de tamaño inferior a los 100 nm. Pero también se puede observar en la figura 61 como existen partículas mayores que no son aglomeraciones.

Experimento A7

0,75% dispersante y 6 horas de molienda (Experimento A7)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0,75	25	6

Tabla 27. Condiciones experimento A7

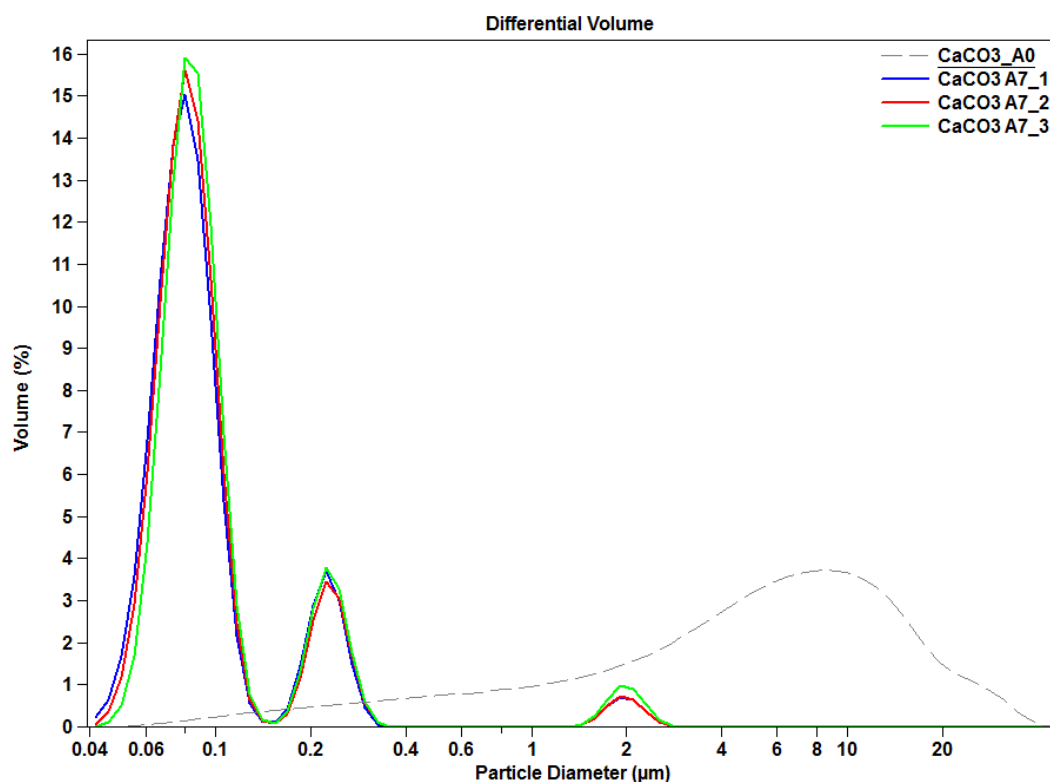


Figura 75. Distribución del volumen diferencial A7.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A7_1	0,098	0,083	97,42
A7_2	0,100	0,084	97,34
A7_3	0,108	0,088	96,41
A7 promedio	0,102	0,085	97,05

Tabla 28. Resultados del experimento A7.

Los resultados han variado bastante con respecto a los obtenidos en el experimento A6. En este experimento se ha conseguido reducir a una tercera parte el tamaño promedio de la partícula y se ha conseguido un 97% del volumen con un tamaño de partícula inferior a 1 μm . Además, las tres repeticiones están casi superpuestas lo que significa que la muestra es uniforme.

Experimento A8

1% dispersante y 6 horas de molienda (Experimento A8)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	1	25	6

Tabla 29. Condiciones experimento A8

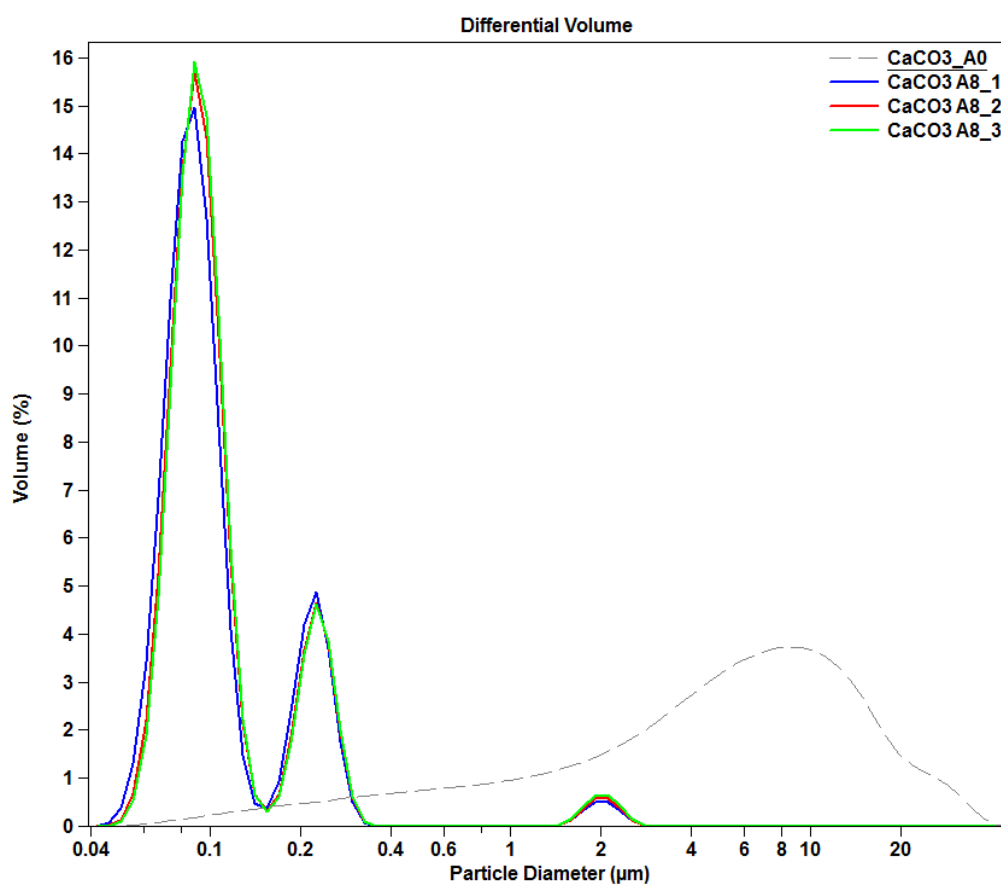


Figura 76. Distribución del volumen diferencial A8.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1µm
	µm	µm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A8_1	0,108	0,091	98,06
A8_2	0,112	0,094	97,78
A8_3	0,113	0,095	97,52
A8 promedio	0,111	0,093	97,78

Tabla 30. Resultados del experimento A8.

Los resultados son casi idénticos a los obtenidos en el experimento A7 lo que nos indica que a partir de 0,75 g de dispersante ya no hay mejora debido al aumento de este. Sabiendo que el uso de dispersante dificulta la caracterización y su eliminación es complicada, es más recomendable utilizar los parámetros de molienda del experimento A7.

Experimento A9

En este punto de la investigación ya se ha alcanzado el objetivo de conseguir un 80% del volumen de la muestra con un tamaño de partícula inferior a $1\ \mu\text{m}$. Por eso se empiezan a buscar métodos de molienda que sean menos costosos. Lo que se ha visto en los experimentos A5, A6, A7 y A8 es que el uso de dispersante mejora significativamente los resultados obtenidos pero el aumento en cantidad del uso de dispersante no es tan efectivo. Con lo que con pocas cantidades se obtienen buenos resultados.

En el experimento A6 se puede ver como la muestra no es uniforme y aún contiene partículas relativamente grandes. Algunas de ellas son aglomeraciones, pero otras son simplemente partículas que no se han molido como se puede ver en la figura 72 y 73. Por eso se prueba a realizar una molienda con la mínima cantidad de dispersante posible y aumentado el tiempo de trabajo.

0,2% dispersante y 10 horas de molienda (Experimento A9).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0,2	25	10

Tabla 31. Condiciones experimento A9

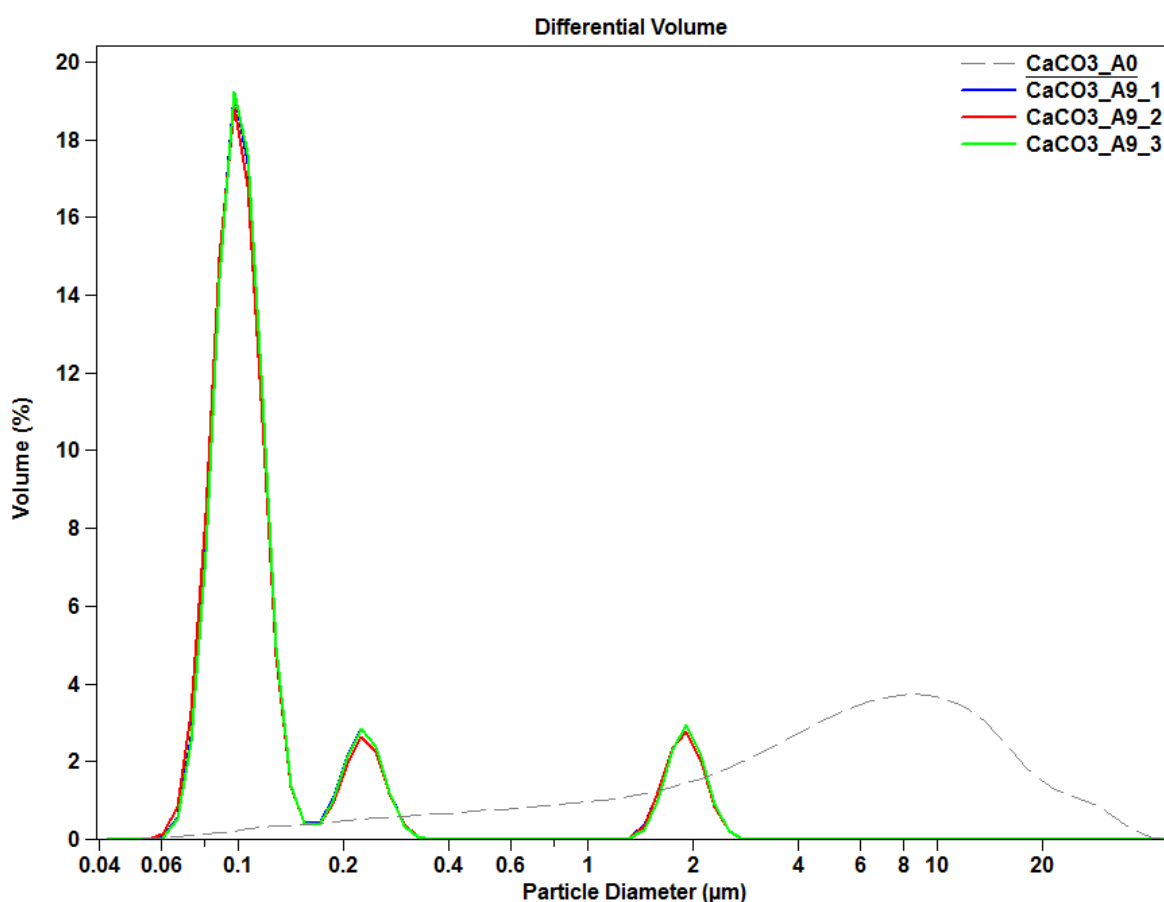


Figura 77. Distribución del volumen diferencial A9.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio \emptyset	Mediana \emptyset	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A9_1	0,145	0,105	90,17
A9_2	0,143	0,104	90,19
A9_3	0,145	0,105	90,18
A9 promedio	0,144	0,104	90,18

Tabla 32. Resultados del experimento A9.

Los resultados son buenos. Si se comparan con los del experimento A5, en el que se utiliza la misma cantidad de dispersante, los del experimento A9 son mucho mejores. Con un 90,18% del volumen con partículas inferior a la micra. En la gráfica de la distribución se puede ver un pequeño pico en la zona de los 2 μm . para saber si se trata de partículas no molidas o de aglomeraciones se comprueba el análisis realizado en el microscopio electrónico.

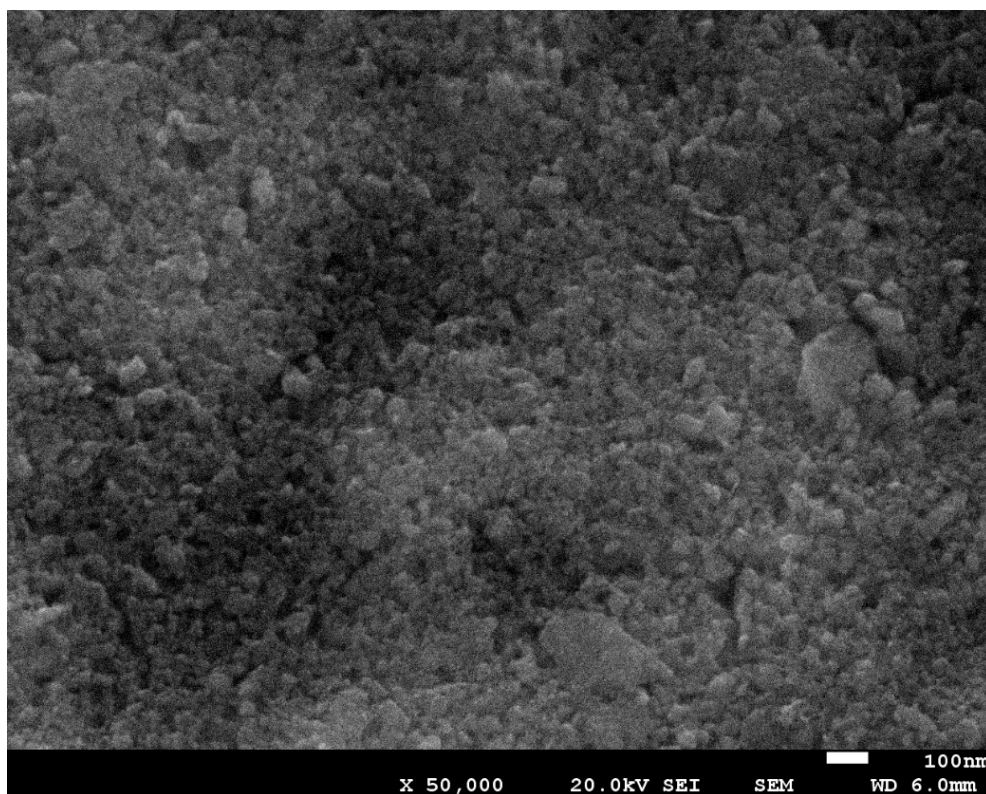


Figura 78. Imagen ampliada x 50.000 del experimento A9.

En la figura 78 se puede ver como la mayoría de las partículas tienen un tamaño inferior a los 100 nm. Aún existen partículas “grandes” lo que explicaría el pico en la zona de los dos μm en la figura 65. Si se compara la escala de la imagen con alguna partícula mayor se puede aproximar su tamaño en las 2-3 micras.

Experimento A10

0,2% dispersante y 15 horas de molienda (Experimento A10)

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0,2	25	15

Tabla 33. Condiciones experimento A10

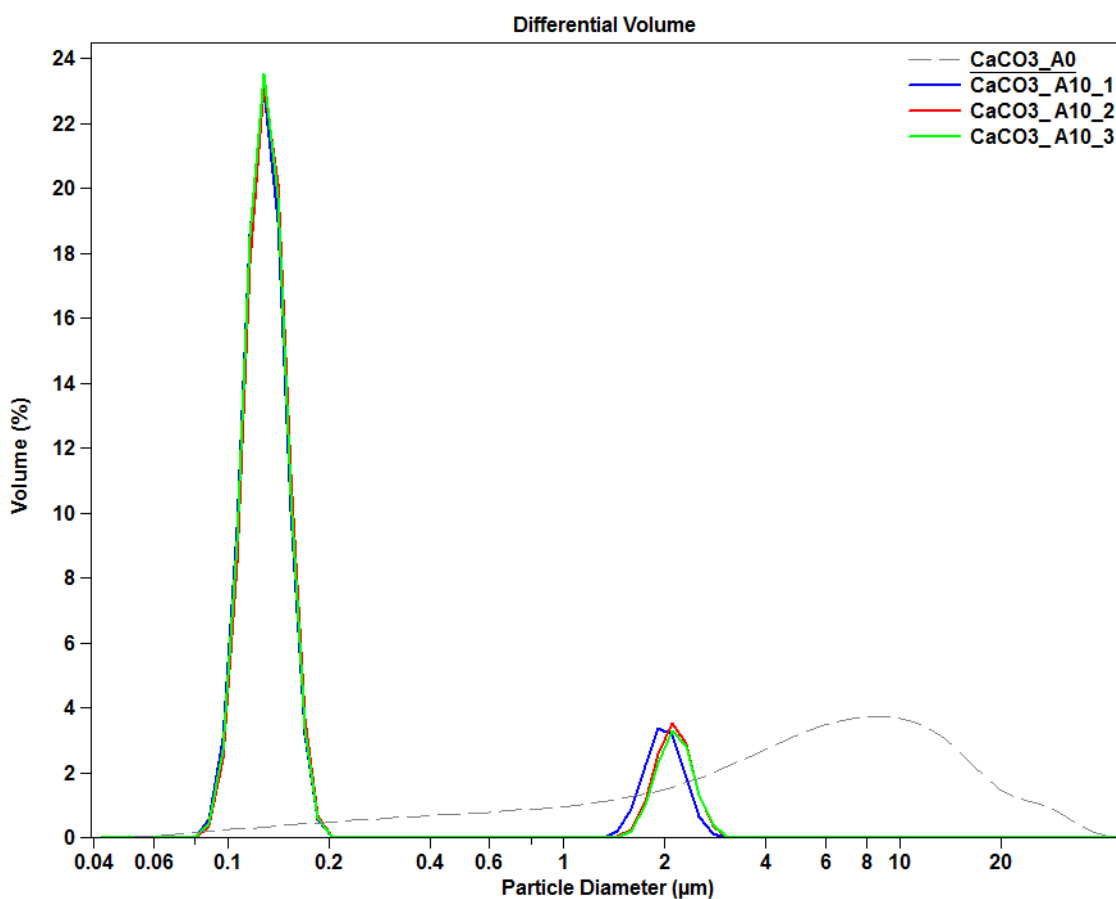


Figura 79. Distribución del volumen diferencial A10.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio Ø	Mediana Ø	< 1 µm
	µm	µm	%
A0	4,041	5,479	16,17
A10_1	0,181	0,132	87,59
A10_2	0,182	0,133	87,94
A10_3	0,178	0,132	88,63
A10 promedio	0,180	0,132	80,05

Tabla 34. Resultados del experimento A10.

Los resultados son un poco peores a los del experimento A9 pero muy similares.

Material micronizado (B)

Experimento B5

0,2% dispersante y 6 horas de molienda (Experimento B5).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0,2	28	6

Tabla 35. Condiciones experimento B5.

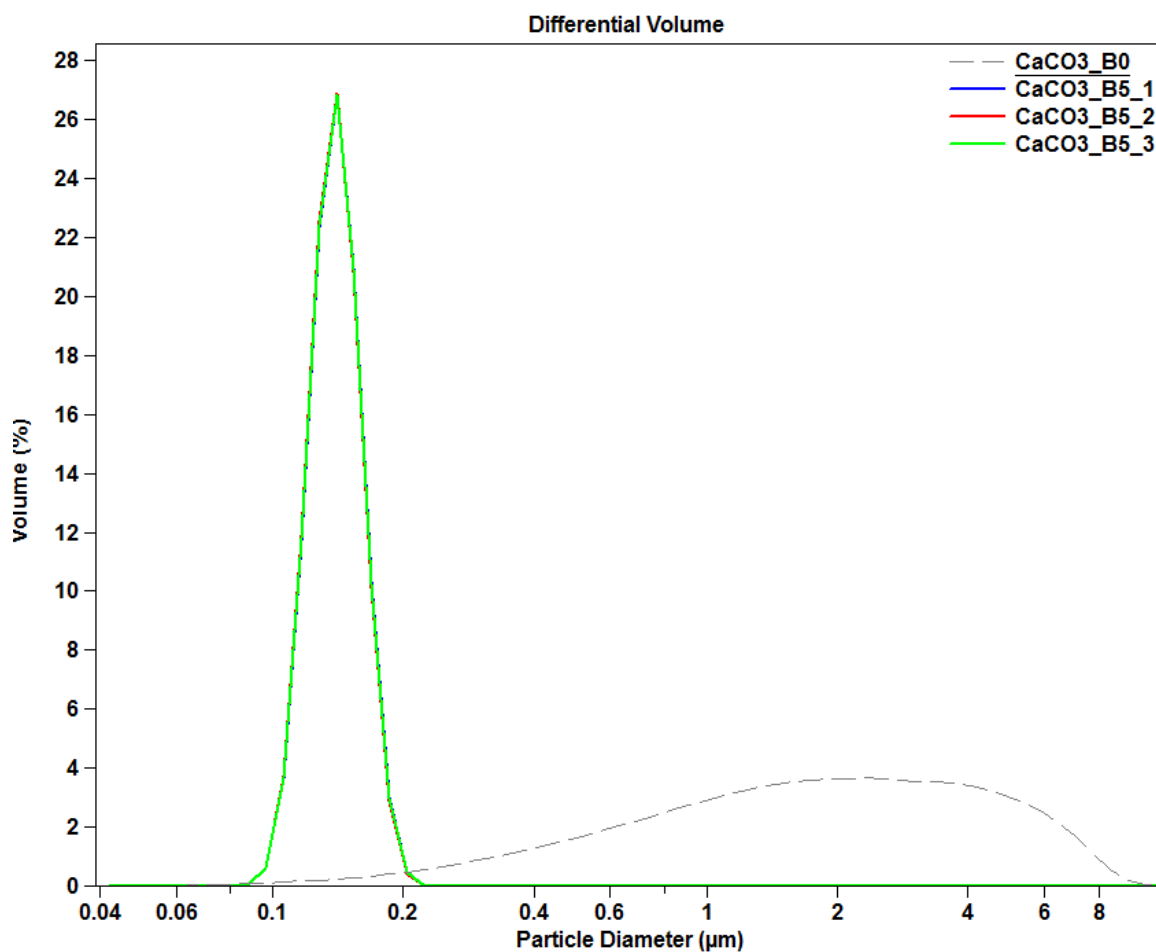


Figura 80. Distribución del volumen diferencial B5.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio Ø	Mediana Ø	< 1 µm
	µm	µm	%
B0	1,649	1,816	30,13
B5_1	0,140	0,140	100
B5_2	0,140	0,140	100
B5_3	0,140	0,140	100
B5 promedio	0,140	0,140	100

Tabla 36 Resultados del experimento B5.

Los resultados obtenidos en este experimento son excelentes: las tres repeticiones del análisis se superponen perfectamente lo que significa la uniformidad de la muestra, el tamaño promedio de partícula es de $0,140\text{ }\mu\text{m}$ y el 100% del volumen de la muestra tiene un tamaño de partícula inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$. Además, este experimento ha sido realizado con una cantidad de dispersante y de tiempo muy reducidas.

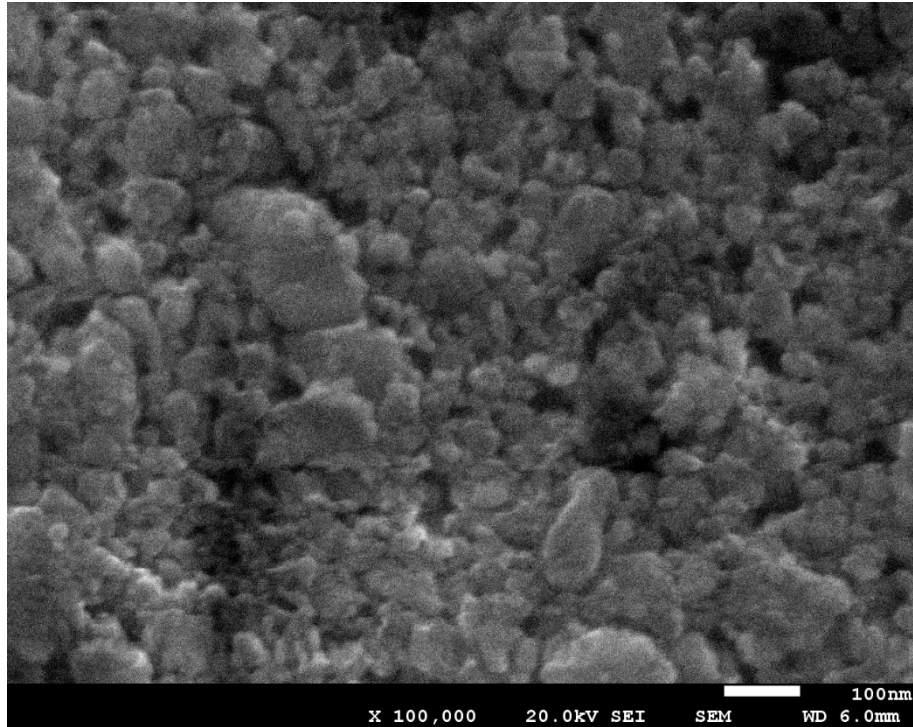


Figura 81. Imagen ampliada x 100.000 del experimento B5.

En la figura 81 se observa como aun existiendo partículas de distinto tamaño las más grandes no pasan de los 200 nm y las más pequeñas se encuentran entorno a los 80 nm. Lo que tiene sentido si se observa la figura 80 en la que el rango de tamaños va de $0,08\text{ }\mu\text{m}$ hasta $0,30\text{ }\mu\text{m}$.

Experimento B6

0,5% dispersante y 6 horas de molienda (Experimento B6).

Cantidad de material	Cantidad de H ₂ O	Cantidad de dispersante	Cantidad de bolas	Tiempo
g.	ml.	g.	g.	horas
3	100	0,5	28	6

Tabla 37. Condiciones experimento B6.

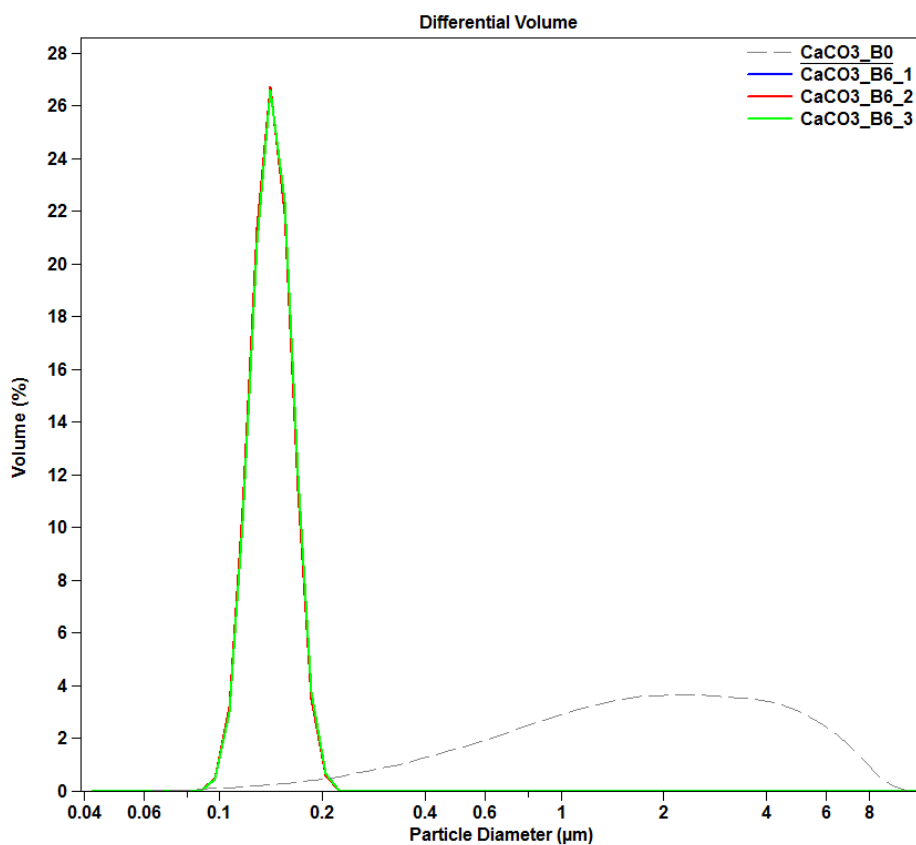


Figura 82. Distribución del volumen diferencial B6.

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio ϕ	Mediana ϕ	< 1 μm
	μm	μm	%
B0	1,649	1,816	30,13
B6_1	0,142	0,142	100
B6_2	0,141	0,141	100
B6_3	0,142	0,141	100
B6 promedio	0,141	0,141	100

Tabla 38. Resultados del experimento B6.

Los resultados son casi idénticos a los del experimento B5. Teniendo en cuenta que este experimento contiene más dispersante, se considera que el B5 es el óptimo.

4.2.1 Comparación de resultados

Difracción láser			
nombre	Tamaño promedio \emptyset	Mediana \emptyset	< 1 μm
	μm	μm	%
A0	4,041	5,479	16,17
0,2 % dispersante, 6 horas (A5)	0,542	0,197	63,12
0,5 % dispersante, 6 horas (A6)	0,343	0,162	73,02
0,75 % dispersante, 6 horas (A7)	0,102	0,085	97,05
1 % dispersante, 6 horas (A8)	0,111	0,093	97,78
0,2 % dispersante, 10 horas (A9)	0,144	0,104	90,18
0,2 % dispersante, 15 horas (A10)	0,180	0,132	80,05
B0	1,649	1,816	30,13
0,2 % dispersante, 6 horas (B5)	0,140	0,140	100
0,5% dispersante, 6 horas (B6)	0,141	0,141	100

Tabla 39.

Los resultados obtenidos son buenos ya que casi todos cumplen con el primer objetivo del proyecto. El experimento que ha dado mejores resultados partiendo del material A es el A8 pero tampoco dista tanto del A7 y el uso de dispersante en este experimento es muy elevado. Por otro lado, el experimento A9 arroja unos muy buenos resultados y utilizando un 0,2% de dispersante y solo trabajando 4 horas más. Por lo tanto, el experimento A9 es el que más se aproxima a cumplir los dos objetivos planteados.

Los experimentos realizados con el material B han cumplido los 2 con el objetivo principal, pero el experimento B5 lo ha hecho de manera más eficiente utilizando menos dispersante.

4.3 OBSERVACIONES

Debido a la disponibilidad del molino y de los equipos de caracterización los experimentos se realizaban de 2 en 2 y se almacenaban hasta que estuviera disponible el equipamiento necesario para analizarlos. Es por eso que algunos experimentos se realizan después de haber obtenido el experimento óptimo, ya que la decisión de que parámetros de la molienda deben variar se toma una vez analizados los resultados.

Existen cuatro experimentos que no se han presentado en los resultados porque dos son la repetición de los experimentos A1 y B1 pero utilizando 3 g de material en vez de 5 g ya que en ese momento no se disponía de mucho medio de molturación. Y los otros dos son una repetición de los experimentos A9 y B5 pero utilizando unas bolas de mayor tamaño y una cantidad de bolas mayor. Pero debido a problemas de calendario no fue posible realizar el análisis mediante difracción láser. De todos modos, el material correspondiente a estos experimentos se puede consultar en el anexo.

5. CONCLUSIONES

Los objetivos planteados para este proyecto eran: Conseguir un método de fabricación de nanopartículas de CaCO_3 y optimizar este método para reducir costes.

El primero de los objetivos se ha logrado en varios de los experimentos realizados, en los que se ha conseguido que más del 80 % del volumen de la muestra esté por debajo de la micra. Este objetivo se ha cumplido tanto para el material A como para el material B.

Una de las conclusiones más claras que se puede sacar de este proyecto es que ha resultado imposible alcanzar el objetivo principal sin la utilización de un dispersante, es verdad que solo se han realizado moliendas de hasta 20 horas de duración, pero los resultados de estas moliendas parecían indicar que aunque las partículas tenían un tamaño inferior a la micra estas se aglomeraban.

Otra de las conclusiones que se puede sacar es que el aumento de la cantidad de dispersante en una molienda no siempre mejora el resultado. Se ha visto que en algunos experimentos se obtenían los mismos resultados cuando se añadía un 0,75% o un 1% en peso de dispersante. Esto nos indica que para obtener un buen resultado hay que controlar tanto la cantidad de dispersante como el tiempo de molienda.

Por último, se puede considerar un tercer parámetro para obtener una molienda optima, la proporción medio de molturación/material a moler. Este parámetro no ha podido ser estudiado a fondo en los experimentos por motivos de calendario, pero sí que se ha realizado algún experimento en el que se varia esta proporción y parece que los resultados indican que es necesario más medio de molienda en los experimentos realizados. Uno de estos experimentos es el A1' y B1' y el otro experimento se muestra en el anexo. Sería interesante que se tomara este trabajo como punto de partida y se realizaran más investigaciones para tratar de optimizar al máximo los parámetros de molienda.

6. BIBLIOGRAFIA

[1] Alberto Gambarè, (2008). *Tecnologías de desulfuración de los gases de combustión*.

Disponible online en:

http://catedras.uca.es/eon/actividadescatedra/jornadas_catedra/i_jornadas_catedra_eon_2008/tecnologia-dgc-website.pdf

[2] Fatah Takabaita, Laila Mahtouta, Luis Pérez Villarejob, Bartolomé Carrasco Hurtadoc y Pedro José Sánchez Sotod (2016). *Obtención de nanopartículas de carbonato de calcio a partir de precursores inorgánicos y sacarosa como aditivo con potencial utilización como material*.

Disponible online en:

[http://apps.elsevier.es/watermark/ctl_servlet?_f=10&pidet_articulo=0&pidet_usuario=0&pcontactid=&pidet_revista=26&ty=0&accion=L&origen=zonadelectura&web=www.elsevier.es&lan=es&fichero=S0366-3175\(16\)00015-7.pdf&eop=1&early=si](http://apps.elsevier.es/watermark/ctl_servlet?_f=10&pidet_articulo=0&pidet_usuario=0&pcontactid=&pidet_revista=26&ty=0&accion=L&origen=zonadelectura&web=www.elsevier.es&lan=es&fichero=S0366-3175(16)00015-7.pdf&eop=1&early=si)

[3] Nicole C. Mueller & Jürgen Braun & Johannes Bruns & Miroslav Černík & Peter Rissing & David Rickerby & Bernd Nowack, *Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe*.

Disponible online en: [http://publicationslist.org/data/nowack/ref-121/Mueller%20\(2012\).pdf](http://publicationslist.org/data/nowack/ref-121/Mueller%20(2012).pdf)

[4] Satoshi Horikoshi, Nick Serpone. *Introduction to Nanoparticles*.

Disponible online en: http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527331972_c01.pdf

[5] Dra. Luz Stella Gomez-Villalba, *Nanopartículas para la conservación del patrimonio*.

Disponible online en:

http://digital.csic.es/bitstream/10261/46811/1/Curso_Geomateriales_171_180.pdf

[6] Stephen Miranda, *Using an agitator bead mill for nanoparticle dispersion and comminution*.

Disponible online en:

http://www.powderbulk.com/enews/2015/editorial/story_pdf/pbe_07_22_15feature.pdf

[7] Jordi Pereyra (2015). *MANUFACTURING OF IRON NANOPARTICLES BY HIGH ENERGY*

MILLING. Trabajo final de grado. Barcelona: Universitat politècnica de Catalunya.

[8] Ander Aristegui (2016). *Mejoras en la fabricación de suspensiones de hierro de tamaño nanométrico por molienda*. Trabajo final de grado. Barcelona: Universitat politècnica de Catalunya.

[9] www.Jetpulverizers.com

[10] <https://www.netzsch.com/es/>

[11] <http://www.fritsch.es/>

[12] <http://www.reverteminerals.com/>

[13] <http://www.msa-sl.com/>



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Presupuesto



“Fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica”

TFG presentado para optar al título de GRADO en
INGENIERÍA MECÁNICA

por **Ferran Serrano Ferreres**

Barcelona, 8 de Junio de 2016

Director: José Antonio Benito Páramo
Departamento de CMEM
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDICE PRESUPUESTO

Materiales de partida	87
Materiales de medición.....	87
Alquiler de equipamientos	87
Materiales de limpieza	87
Herramientas.....	87
Servicios.....	88
Material de seguridad	81
Gastos personales	82
Coste total	87

PRESUPUESTO

Materiales de partida			
	Coste unidad (€)	cantidad	Coste total (€)
Bolas de zirconia 0,1 mm	400,00	100 g	400
Bolas de zirconia 0,2-0,4 mm	1000,00	1 kg	1000,00
Poliacrilato de sodio	15,00	250 ml	15,00
Carbonato cálcico micronizado	60,00	1 kg	60,00
Carbonato cálcico 48 µm	15,00	10 kg	15,00
TOTAL			1490

Materiales de medición			
	Coste unidad (€)	cantidad	Coste total (€)
Vidrio de reloj	2,50	1	2,50
Pipetas (3 ml.)	3,30	1 caja (200 uds.)	3,30
Probeta (100 ml)	5,15	1 ud.	5,15
Embudo de vidrio	3,95	1 ud.	3,95
TOTAL			14,90

Alquiler de equipamientos			
	precio	Duración	Coste total (€)
Molino planetario	30,00 €/dia	120 días	3600,00
Tamizadora vibratoria	10,00 €/dia	15 días	150,00
Balanza analítica	2,00 €/h	20 horas	40,00
Baño de ultrasonidos	2,00 €/h	10 horas	20,00
TOTAL			3810,00

Materiales de limpieza			
	Coste unidad (€)	cantidad	Coste total (€)
esponja	0,70	2	1,40
KH7	2,50	1	2,50
Papel	40,34	1	40,34
Acetona	3,34	1	3,34
TOTAL			47,58

Herramientas			
	Coste unidad (€)	cantidad	Coste total (€)
tamiz	60,00	1	60,00
Botella de vidrio ambar	35,72	1 caja (35 uds.)	35,72
Llave allen	2,50	1	2,50
TOTAL			98,22

Servicios			
	precio	Duración	Coste total (€)
Granulometria	50,00 €/h	10 h	500,00
SEM	150,00 €/h	6 h	900,00
TOTAL			1400,00

Material de seguridad			
	Coste unidad (€)	cantidad	Coste total (€)
Guantes de latex	4,35	2 Cajas (200 Uds.)	8,70
Bata blanca	25,00	1	25,00
Gafas de seguridad	5,70	1	5,70
Mascarilla FFP3	8,40	1	8,40
TOTAL			47,80

Gastos personales			
	Coste (€)	Duración	Coste total (€)
Honorarios del investigador	15,00 €/h	600 h	9000,00
TOTAL			9000,00

Coste total	
Materiales de partida	1490,00
Materiales de medición	14,90
Alquiler de equipamientos	3810,00
Materiales de limpieza	47,58
Herramientas	98,22
Servicios	1400,00
Material de seguridad	47,80
Gastos personales	9000,00
TOTAL	15913,50



Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Anexo



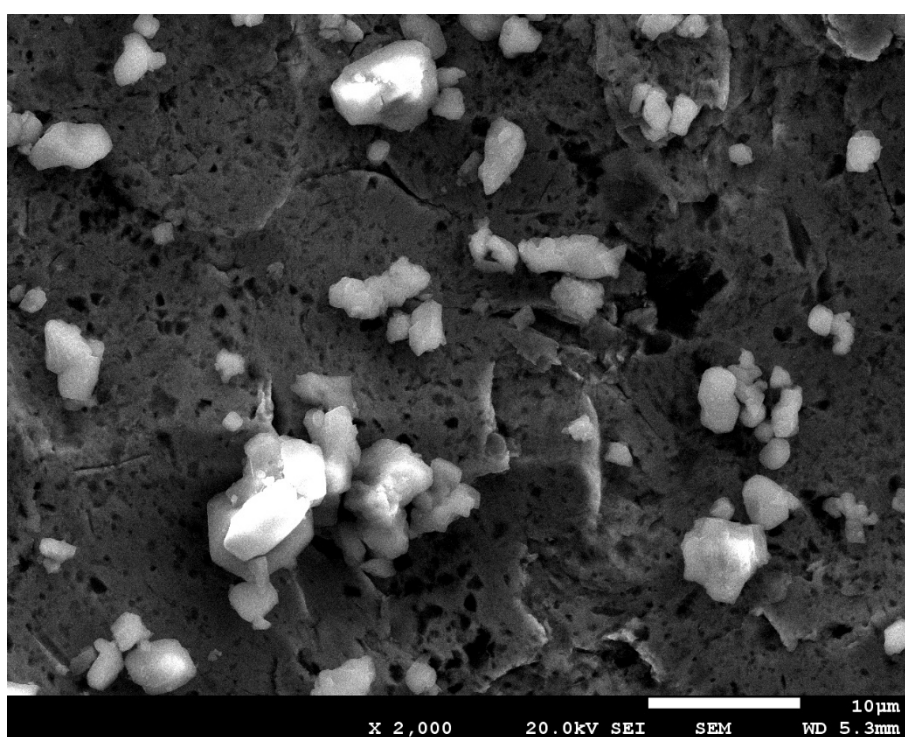
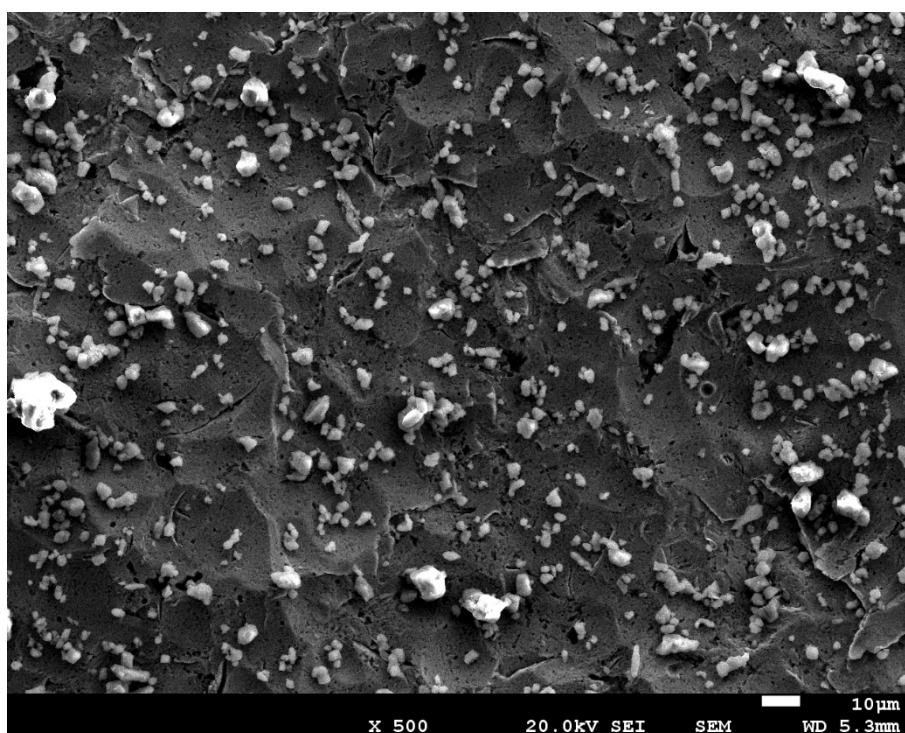
"Fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica"

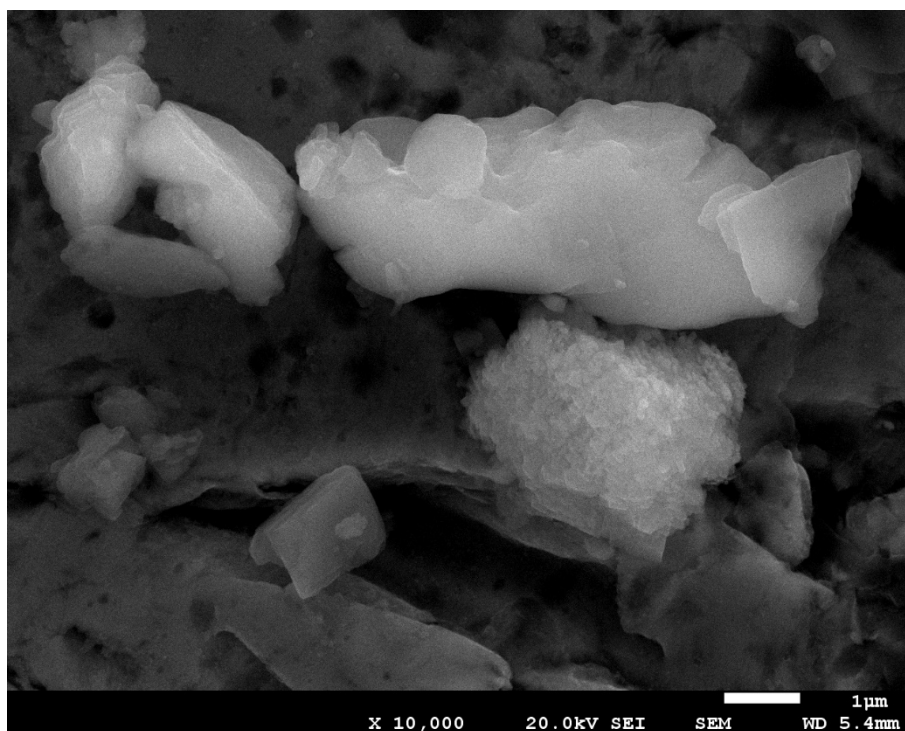
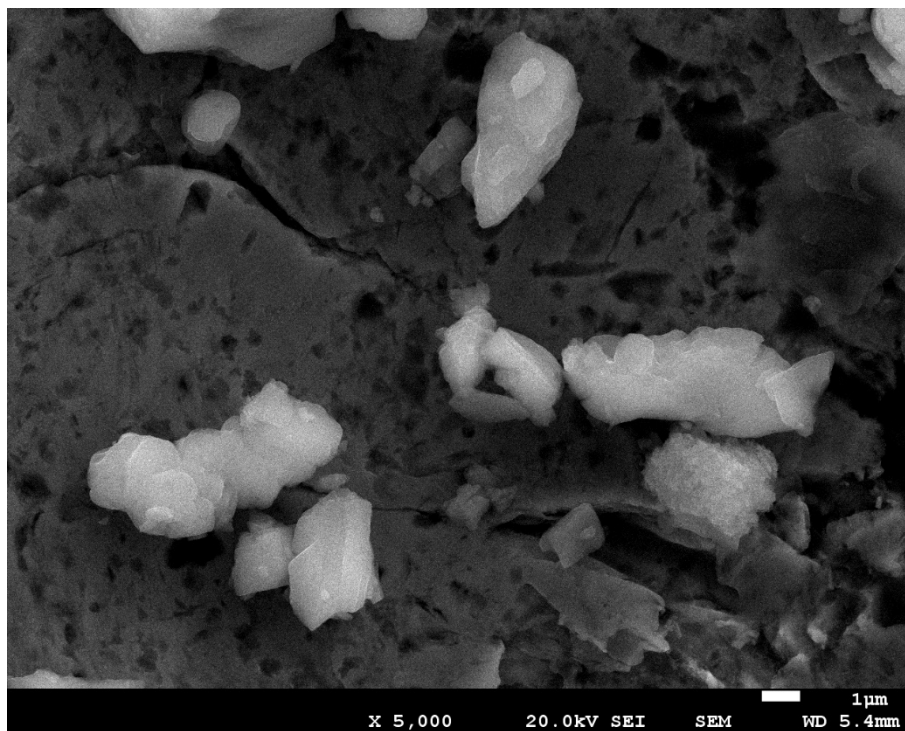
TFG presentado para optar al título de GRADO en
INGENIERÍA xxxx (nombre del grado)
por **Nombre y Dos Apellidos**

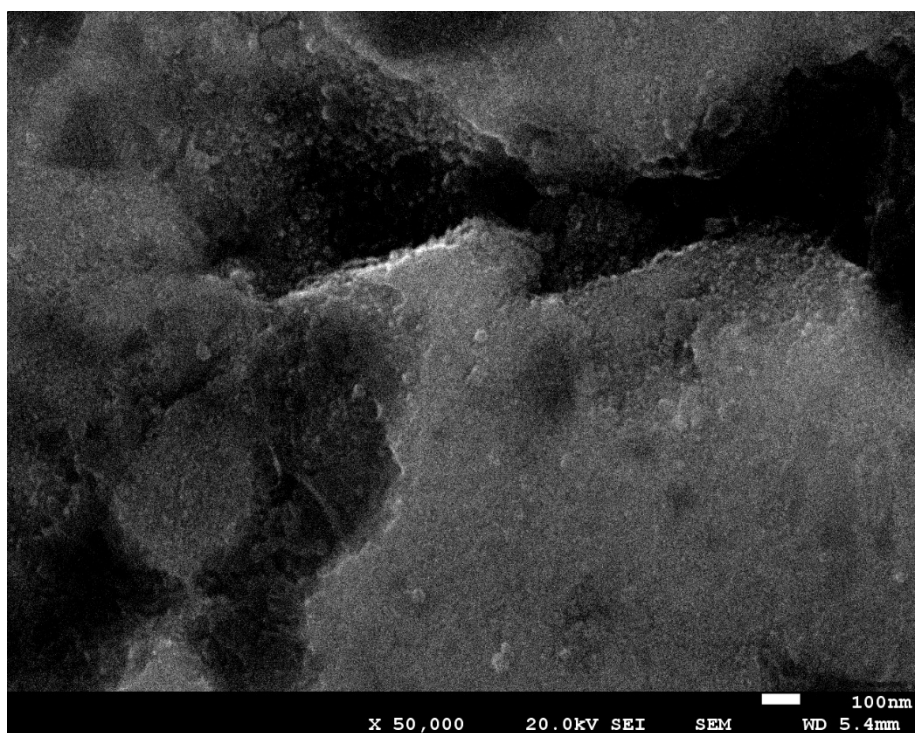
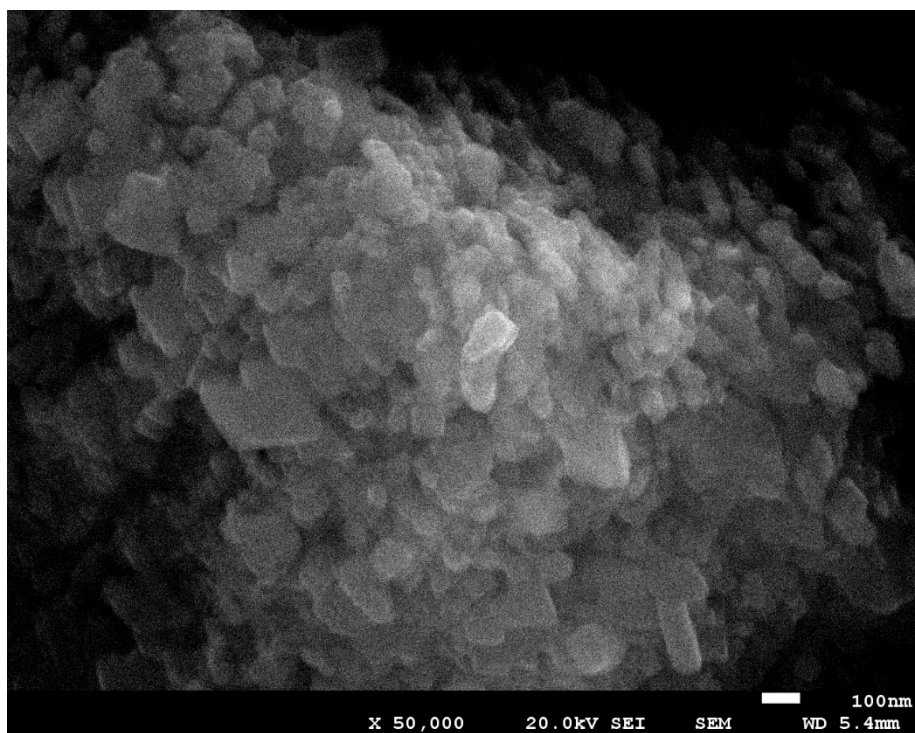
Barcelona, 8 de Junio de 2016

Director: José Antonio Benito Páramo
Departamento de CMEM
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

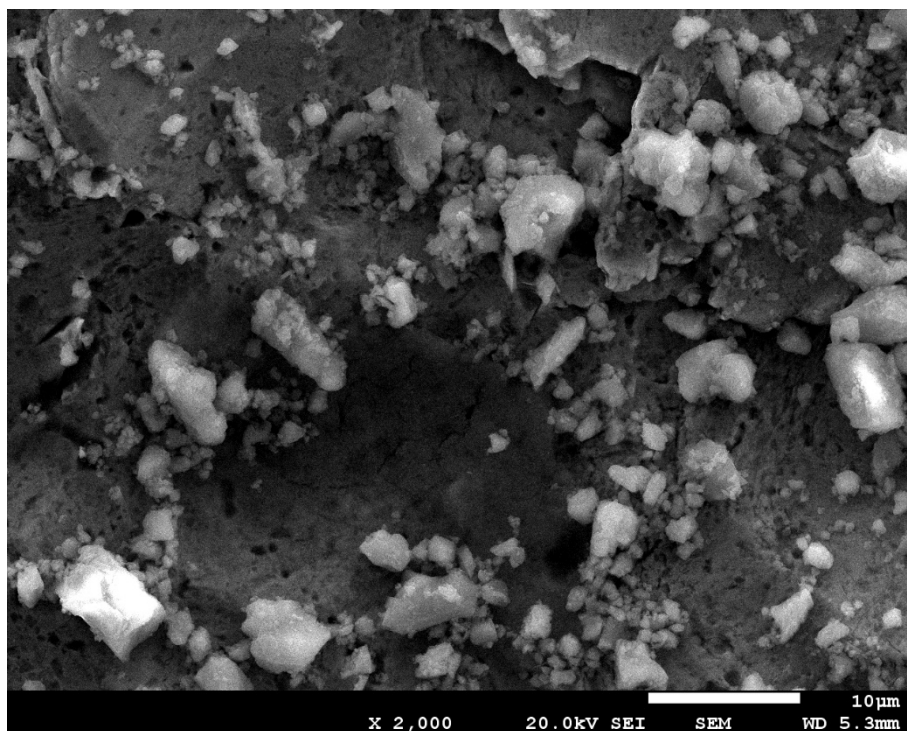
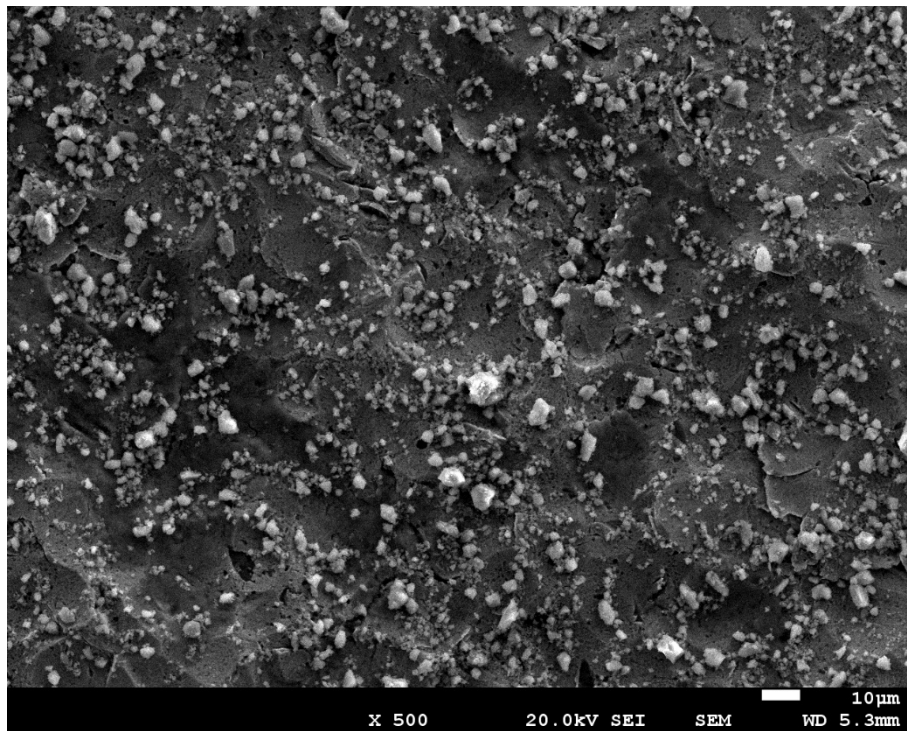
Slurry 48 μm

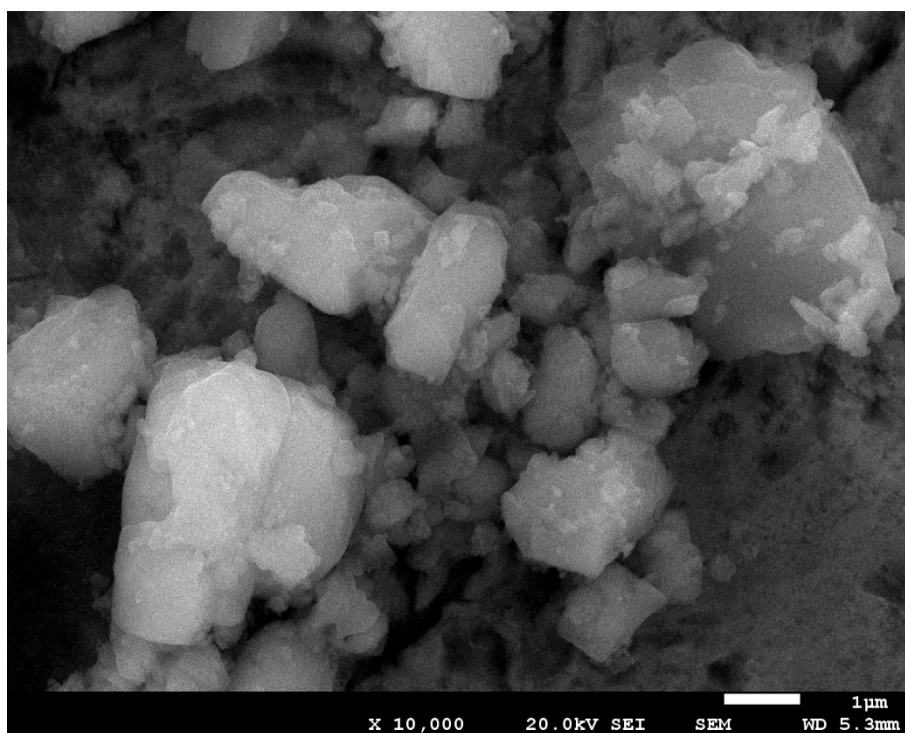
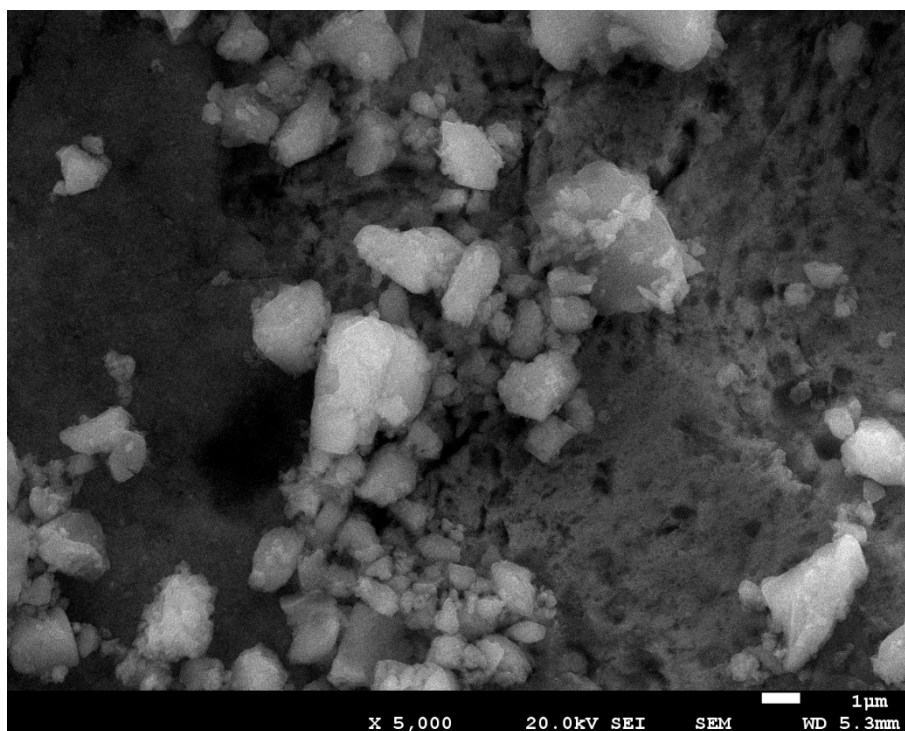




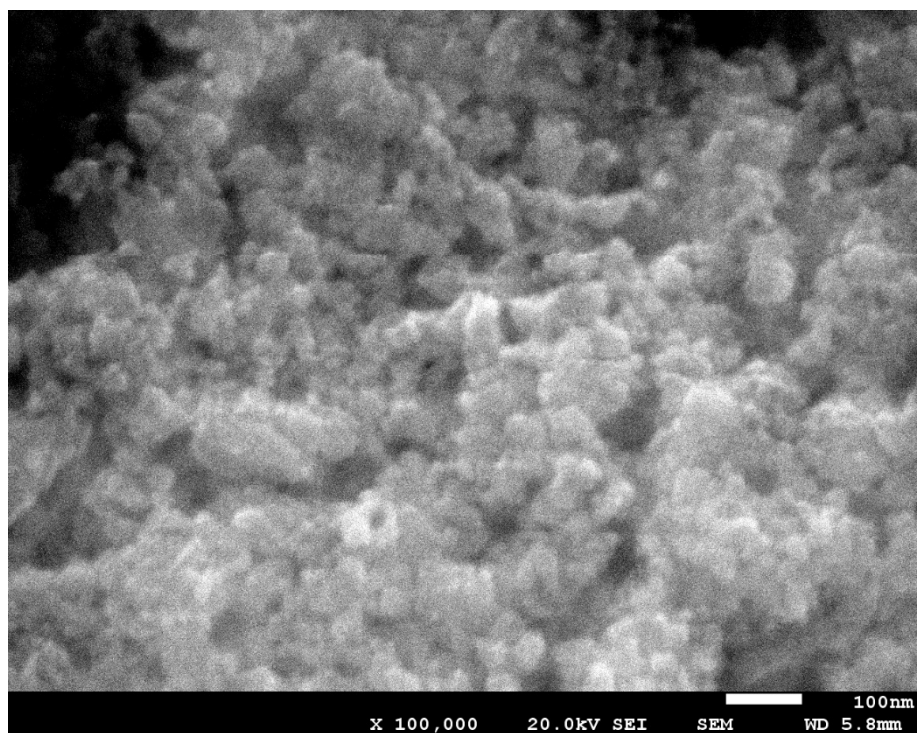
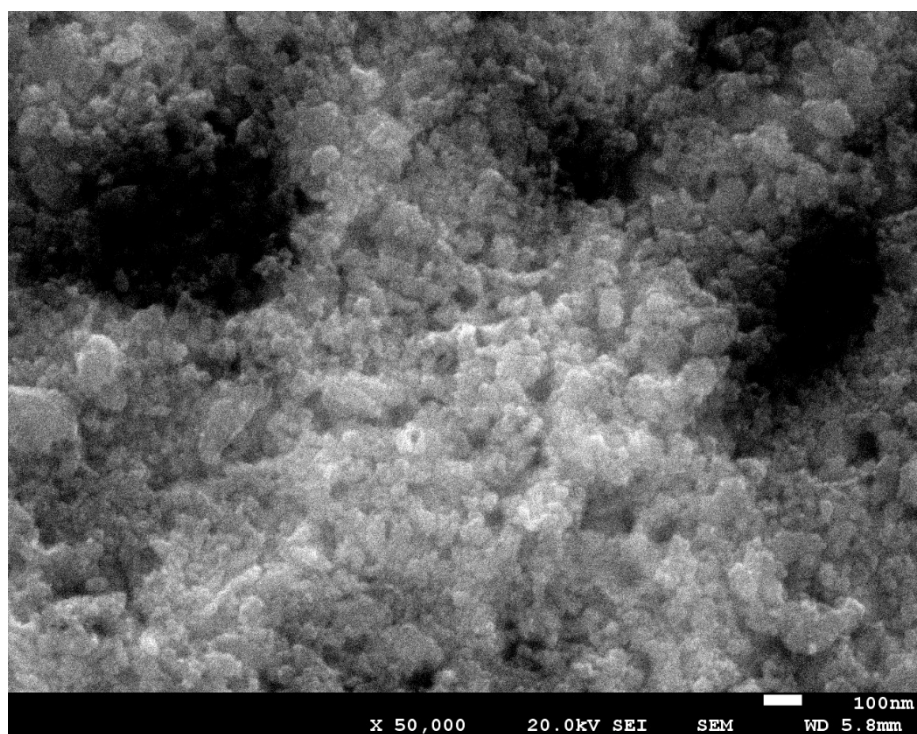


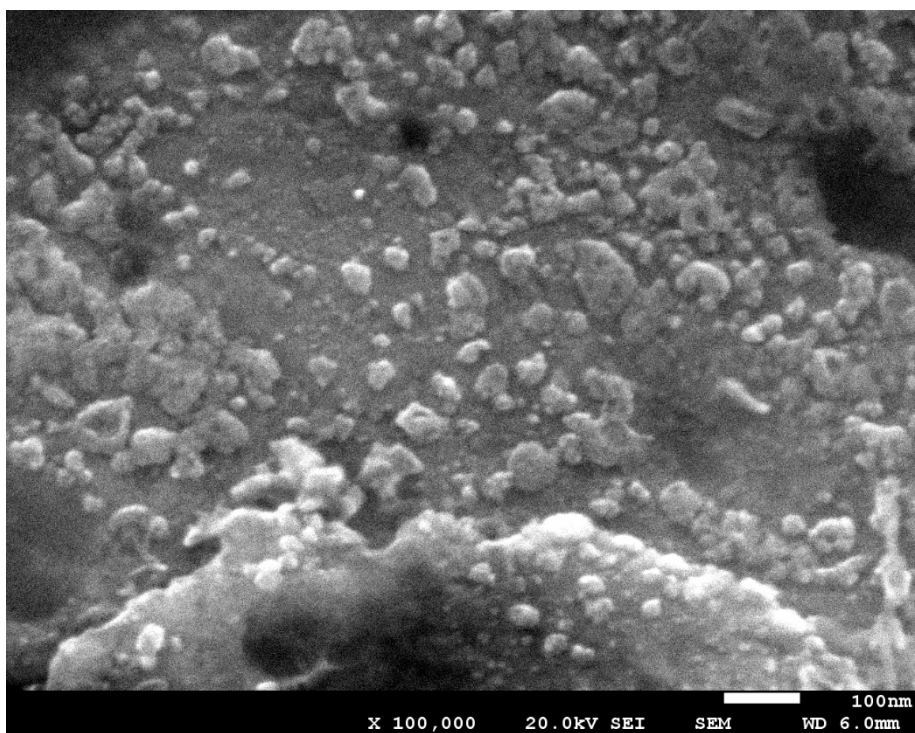
Micronizado





Molienda con bolas de 0,4 μm y slurry 48 μm





Molienda con bolas de 0,4 μm y micronizado

